

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 maggio 1911.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — Sulle deformazioni finite dei solidi elastici isotropi. Nota I del Corrisp. E. ALMANSI.

1. Nella ordinaria teoria dell'elasticità si ritiene che le tensioni unitarie siano funzioni lineari omogenee delle sei quantità

$$a_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \dots, a_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right), \dots,$$

dove u, v, w denotano le componenti dello spostamento. Ora è noto che queste relazioni fra le tensioni unitarie e le quantità $a_{xx}, \dots, a_{yz}, \dots$, applicate allo studio dei più semplici casi di sollecitazione di un solido elastico (per es. alla trazione o compressione di un cilindro) conducono a risultati (proporzionalità fra tensione e allungamento) che per molti corpi, in particolare per alcuni metalli, come la ghisa e il rame, non sono affatto in accordo coi risultati dell'esperienza. È quindi naturale che si cerchi di costruire una nuova teoria, o, se si vuole, di modificare l'antica, in maniera che, in quei casi particolari i quali meglio si prestano ad una verifica sperimentale, i risultati a cui condurrà la teoria così modificata concordino con quanto risulta dall'osservazione diretta.

La teoria ordinaria si limita a considerare quelle deformazioni di un solido elastico a cui corrispondono, in tutto il solido, valori così piccoli delle derivate prime di u, v, w , rispetto ad x, y, z , che le derivate stesse si possano, in un certo senso, ritenere infinitesime. Per ristabilire l'accordo

fra le deduzioni teoriche e i risultati sperimentali è necessario (e, presumibilmente, sufficiente) rinunciare a questa ipotesi restrittiva: si dovranno dunque studiare non più le deformazioni *infinitesime*, ma le deformazioni *finite* dei solidi elastici.

Qui è opportuna una osservazione. Le relazioni a cui accenno sopra fra le sei quantità $a_{xx}, \dots, a_{yz}, \dots$, che chiamerò q , e le tensioni interne, derivano dall'ammettere che il potenziale unitario di elasticità sia una funzione (definita positiva) sviluppabile in serie di potenze, delle quantità q ; e che nello sviluppo si possano trascurare i termini di grado superiore al 2° (quelli di 1° sono identicamente nulli). Ora è da notarsi che se le formule così ottenute risultano, per un determinato corpo, in disaccordo coll'esperienza, e ci si propone di stabilirne altre più esatte, il procedimento che talvolta si segue, e che consiste nel tener conto, nello sviluppo in serie del potenziale, *considerato ancora come funzione delle quantità q* , di termini di grado superiore al 2°, non è logicamente giustificato, nè da esso è da attendersi una più esatta corrispondenza fra la teoria e il fenomeno reale. Infatti l'ammettere che il potenziale di elasticità sia una funzione delle quantità q , il considerare cioè queste quantità q come *caratteristiche* della deformazione, presuppone già che le derivate prime di u, v, w rispetto ad x, y, z siano da ritenersi infinitesime. Le q rappresentano, insomma, i termini di primo grado, nelle espressioni delle *vere* caratteristiche (v. il paragr. seg.). I termini di grado superiore, nella teoria ordinaria, vengono trascurati. Ed allora, seguendo lo stesso criterio, anche nelle espressioni delle tensioni interne si dovranno conservare i soli termini di primo grado, e nel potenziale solo quelli di secondo.

La teoria delle deformazioni finite dei sistemi continui ad una, due, e tre dimensioni, è stata svolta, trattando la questione da un punto di vista molto generale, da E. ed F. Cosserat ⁽¹⁾. Ma volendo limitarsi — ciò che appunto io mi propongo in queste Note — alla considerazione dei solidi isotropi, ed arrivare a formule che mettano bene in vista la dipendenza delle tensioni dagli elementi che definiscono la deformazione, conviene riprendere l'argomento dal principio, e seguire un procedimento alquanto diverso.

2. Ricordo alcune formule e proprietà relative alle deformazioni dei sistemi continui a tre dimensioni.

Un tale sistema Σ subisca una deformazione finita, passando dalla configurazione C_0 alla configurazione C . Siano P_0 e P i punti dello spazio occupati, nelle due configurazioni, da un punto m del sistema; x_0, y_0, z_0 , ed x, y, z le loro coordinate rispetto ad una terna di assi ortogonali.

Consideriamo, nella configurazione C_0 , una linea s_0 passante per P_0 , ed un suo elemento ds_0 , attiguo a P_0 . Sia s la linea deformata, ds l'ele-

⁽¹⁾ *Théorie des corps déformables*. A. Hermann et fils, Paris, 1909.

mento corrispondente a ds_0 . Se dx_0, dy_0, dz_0 , e dx, dy, dz sono le proiezioni dei due elementi, si avrà (a meno d'inf. d'ord. sup.)

$$dx_0 = \frac{\partial x_0}{\partial x} dx + \frac{\partial x_0}{\partial y} dy + \frac{\partial x_0}{\partial z} dz, \text{ ecc. } (^1).$$

Assegnato alla linea s_0 , e quindi alla s , un verso positivo, diciamo $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$, ed α, β, γ i coseni direttori di ds_0 e ds . Avremo, dividendo per ds_0 :

$$\alpha_0 = \frac{ds}{ds_0} \left(\alpha \frac{\partial x_0}{\partial x} + \beta \frac{\partial x_0}{\partial y} + \gamma \frac{\partial x_0}{\partial z} \right), \text{ ecc.}$$

Poniamo $\frac{ds}{ds_0} = 1 + a$, denotiamo cioè con a l'allungamento unitario subito dalla linea s_0 nel punto P_0 ; e inoltre $u = x - x_0$, $v = y - y_0$, $w = z - z_0$, d'onde si deduce $\frac{\partial x_0}{\partial x} = 1 - \frac{\partial u}{\partial x}$, $\frac{\partial x_0}{\partial y} = -\frac{\partial u}{\partial y}$, ecc. Otterremo la prima delle equazioni seguenti, a cui le altre due sono analoghe:

$$(1) \quad \begin{cases} \alpha_0 = (1 + a) \left(\alpha - \alpha \frac{\partial u}{\partial x} - \beta \frac{\partial u}{\partial y} - \gamma \frac{\partial u}{\partial z} \right), \\ \beta_0 = (1 + a) \left(\beta - \alpha \frac{\partial v}{\partial x} - \beta \frac{\partial v}{\partial y} - \gamma \frac{\partial v}{\partial z} \right), \\ \gamma_0 = (1 + a) \left(\gamma - \alpha \frac{\partial w}{\partial x} - \beta \frac{\partial w}{\partial y} - \gamma \frac{\partial w}{\partial z} \right). \end{cases}$$

Consideriamo un'altra linea s'_0 , passante pure per P_0 ; e la sua deformata s' . Avremo le equazioni, perfettamente analoghe alle precedenti,

$$(2) \quad \alpha'_0 = (1 + a') \left(\alpha' - \alpha' \frac{\partial u}{\partial x} - \beta' \frac{\partial u}{\partial y} - \gamma' \frac{\partial u}{\partial z} \right), \text{ ecc.,}$$

in cui è evidente il significato dei nuovi simboli. Moltiplichiamo membro a membro le equazioni (1) e (2), e poniamo:

$$\begin{aligned} \alpha_0 \alpha'_0 + \beta_0 \beta'_0 + \gamma_0 \gamma'_0 &= \cos \psi_0, \\ \alpha \alpha' + \beta \beta' + \gamma \gamma' &= \cos \psi, \end{aligned}$$

intendendo che ψ_0 e ψ denotino gli angoli minori di π (od eguali) formati dalle tangenti alle linee. Otterremo l'equazione:

$$(3) \quad \cos \psi_0 = (1 + a) (1 + a') (\cos \psi - 2\epsilon_{rr'}),$$

(¹) È utile, in questa trattazione, assumere come variabili indipendenti le coordinate finali x, y, z .

ove

$$(4) \quad \varepsilon_{rr'} = \alpha\alpha'\varepsilon_{xx} + \beta\beta'\varepsilon_{yy} + \gamma\gamma'\varepsilon_{zz} + \\ + (\beta\gamma' + \beta'\gamma)\varepsilon_{yz} + (\gamma\alpha' + \gamma'\alpha)\varepsilon_{zx} + (\alpha\beta' + \alpha'\beta)\varepsilon_{xy},$$

essendo

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \right\}, \dots, \\ \varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) - \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \frac{\partial w}{\partial z} \right\}, \dots$$

Con r ed r' abbiamo denotate le due direzioni $(\alpha\beta\gamma)$ ed $(\alpha'\beta'\gamma')$. Le sei quantità $\varepsilon_{xx}, \dots, \varepsilon_{yz}, \dots$ rappresentano i valori che assume $\varepsilon_{rr'}$ quando le direzioni r, r' sono quelle di due assi coordinati (o di un medesimo asse).

3. Se le direzioni $(\alpha\beta\gamma)$ ed $(\alpha'\beta'\gamma')$, quindi ancora le $(\alpha_0\beta_0\gamma_0)$ ed $(\alpha'_0\beta'_0\gamma'_0)$ coincidono, denoteremo anche semplicemente con ε il valore di $\varepsilon_{rr'}$. Sarà, per la formula (4),

$$(5) \quad \varepsilon = \alpha^2\varepsilon_{xx} + \beta^2\varepsilon_{yy} + \gamma^2\varepsilon_{zz} + 2\beta\gamma\varepsilon_{yz} + 2\gamma\alpha\varepsilon_{zx} + 2\alpha\beta\varepsilon_{xy};$$

e per la (3), ove dovremo fare $\cos \psi_0 = \cos \psi = 1$, $a' = a$:

$$(6) \quad 1 = (1 + a)^2 (1 - 2\varepsilon),$$

da cui

$$\varepsilon = a \frac{2 + \alpha}{2(1 + a)^2}.$$

Dunque, per ogni punto P, e per ogni direzione $(\alpha\beta\gamma)$ (nel solido deformato) la quantità ε è una funzione dell'allungamento unitario a relativo a quel punto e a quella direzione. Se a è uguale a zero, anche ε è uguale a zero;

se a ha un valore piccolissimo, il rapporto $\frac{\varepsilon}{a}$ differisce pochissimo da 1.

Ma col crescere di a , ε tende verso $\frac{1}{2}$; col tendere di a a -1 (limite inferiore degli allungamenti unitarii) ε tende verso $-\infty$.

I valori di ε relativi alle direzioni degli assi sono $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$.

Le due direzioni $(\alpha\beta\gamma)$ ed $(\alpha'\beta'\gamma')$ siano invece ortogonali: denoteremo allora anche con μ la quantità $2\varepsilon_{rr'}$. Dalla formula (3), in cui dovremo fare $\cos \psi = 0$, avremo:

$$\mu = - \frac{\cos \psi_0}{(1 + a)(1 + a')};$$

e ponendo $g = \psi_0 - \psi = \psi_0 - \frac{\pi}{2}$, chiamando cioè g lo scorrimento relativo alle due direzioni:

$$\mu = \frac{\sin g}{(1 + a)(1 + a')}.$$

Quando g è uguale a zero, anche μ è uguale a zero; e inversamente. L'annullarsi di μ significa dunque che le due direzioni erano ortogonali anche prima della deformazione. Se a, a' e g sono piccolissimi, $\frac{\mu}{g}$ differisce pochissimo da 1.

I valori di μ relativi alle coppie di direzioni degli assi coordinati sono $2\varepsilon_{yz}, 2\varepsilon_{zx}, 2\varepsilon_{xy}$.

Per non introdurre nuove denominazioni, chiamerò allungamenti e scorrimenti anche le quantità ε e μ .

4. La formula (5) permette di fare sugli allungamenti ε e sugli scorrimenti μ , in un punto P del sistema deformato, considerazioni perfettamente analoghe a quelle che si fanno, nella teoria delle deformazioni infinitesime, sugli allungamenti a e sugli scorrimenti g .

Si avranno, per ogni punto P, tre direzioni ortogonali r_1, r_2, r_3 (*direzioni principali*) a cui corrispondono scorrimenti μ (e quindi g) nulli: ossia tre direzioni che erano ortogonali anche prima della deformazione. Chiamando $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ gli allungamenti ε relativi a queste tre direzioni (*allungamenti principali*), per due direzioni qualunque r, r' , i cui coseni, rispetto alle r_1, r_2, r_3 , siano $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, ed $\omega'_1, \omega'_2, \omega'_3$, si avrà:

$$(7) \quad \varepsilon_{rr'} = \omega_1 \omega'_1 \varepsilon_1 + \omega_2 \omega'_2 \varepsilon_2 + \omega_3 \omega'_3 \varepsilon_3;$$

e se le due direzioni coincidono:

$$(8) \quad \varepsilon = \omega_1^2 \varepsilon_1 + \omega_2^2 \varepsilon_2 + \omega_3^2 \varepsilon_3.$$

Qualunque funzione *isotropa* delle sei quantità $\varepsilon_{xx}, \dots, \varepsilon_{yz}, \dots$, sarà una funzione dei tre *invarianti fondamentali*, lineare, quadratico e cubico, che denoteremo con ξ, η, ζ , e che espressi mediante gli allungamenti ε principali, sono dati dalle formule

$$\xi = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3,$$

$$\eta = \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_3 \varepsilon_1 + \varepsilon_1 \varepsilon_2,$$

$$\zeta = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3.$$

In un punto P le direzioni principali possono essere indeterminate; ma tutte le formule e proprietà, che ad esse si riferiscono, sussistono ancora, purchè si chiamino direzioni principali tre direzioni ortogonali qualunque, a cui corrispondano scorrimenti nulli.

5. Farò ora un'osservazione che è essenziale nel procedimento qui seguito.

Supponiamo che il sistema Σ si deformi con continuità nel tempo, a partire dall'istante T, in cui esso si trovi nella configurazione C. Seguiamo

un punto m del sistema nel suo movimento, e consideriamo, in ogni istante, le tre direzioni principali r_1, r_2, r_3 relative ad m , e i corrispondenti allungamenti $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$. Consideriamo ancora una linea del sistema ⁽¹⁾ s , passante per m , la sua tangente r in m , i coseni direttori $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ di r rispetto ad r_1, r_2, r_3 , e l'allungamento ε relativo al punto m e alla direzione r . Sussisterà, in ogni istante, l'equazione (8), da cui, derivando rispetto al tempo, avremo:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \omega_1^2 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t} + \varepsilon_1 \cdot 2\omega_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial t} + \dots$$

Nell'istante iniziale T la linea s sia tangente in m alla direzione principale r_1 : sia quindi $\omega_1 = 1, \omega_2 = \omega_3 = 0$. Sarà in quell'istante (ammesso che tutte le derivate rispetto al tempo abbiano un valore finito):

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t} + 2\varepsilon_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial t}.$$

Ma anche l'ultimo termine dell'equazione è nullo. Diciamo infatti Ω_1 uno dei due angoli formati dalle direzioni r, r_1 (per es. quello che al tempo T è nullo). Sarà $\omega_1 = \cos \Omega_1, \frac{\partial \omega_1}{\partial t} = -\sin \Omega_1 \frac{\partial \Omega_1}{\partial t}$; e al tempo T :

$$\sin \Omega_1 = 0, \frac{\partial \omega_1}{\partial t} = 0.$$

Per conseguenza:

$$(9) \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t},$$

la qual formula sussiste dunque, insieme alla $\varepsilon = \varepsilon_1$, nell'istante T , sebbene negl'istanti successivi la tangente r alla linea s nel punto m , non coinciderà, in generale, colla direzione principale r_1 , ed ε sarà perciò diverso da ε_1 .

Un'uguaglianza analoga alla precedente vale per gli allungamenti a ed a_1 relativi alle stesse direzioni r, r_1 . Infatti, poichè a è funzione di ε (§ 2) ed a_1 di ε_1 , sarà:

$$(10) \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{da}{d\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}, \quad \frac{\partial a_1}{\partial t} = \frac{da_1}{d\varepsilon_1} \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t}.$$

Ma dall'equazione (6) abbiamo

$$\frac{da}{d\varepsilon} = (1 - 2\varepsilon)^{-\frac{3}{2}}, \text{ e analogamente } \frac{da_1}{d\varepsilon_1} = (1 - 2\varepsilon_1)^{-\frac{3}{2}} \quad (2).$$

⁽¹⁾ Per *linea del sistema* intendo una linea la quale, nelle diverse configurazioni che il sistema assume, sia sempre costituita dalle stesse particelle materiali.

⁽²⁾ È sempre $1 - 2\varepsilon > 0, 1 - 2\varepsilon_1 > 0$ (vedi § 3).

Onde al tempo T in cui $\varepsilon = \varepsilon_1$ sarà $\frac{da}{d\varepsilon} = \frac{da_1}{d\varepsilon_1}$, e per le formole (9) e (10),

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial a_1}{\partial t}.$$

Introducendo i differenziali $\delta a = \frac{\partial a}{\partial t} dt$, $\delta a_1 = \frac{\partial a_1}{\partial t} dt$, avremo pure:

$$\delta a = \delta a_1;$$

la qual formula ci dice che se ad un sistema Σ , il quale si trovi nella configurazione C , noi diamo una deformazione infinitesima, l'incremento che subisce, in un punto m del sistema, un allungamento principale a_1 , è uguale (a meno d'inf. d'ord. sup.) all'incremento che subisce in quel punto l'allungamento a di una linea s tangente, nella configurazione C , alla direzione principale a cui si riferisce a_1 .

Se diciamo ds un elemento della linea s attiguo al punto m , ds_0 lo stesso elemento nella configurazione C_0 , sarà $a = \frac{ds}{ds_0} - 1$, quindi

$$\delta a = \frac{\delta ds}{ds_0} = \frac{ds}{ds_0} \cdot \frac{\delta ds}{ds} = (1 + a) \frac{\delta ds}{ds};$$

e per essere $a = a_1$, $\delta a = \delta a_1$:

$$\delta a_1 = (1 + a_1) \frac{\delta ds}{ds};$$

od anche, chiamando δ_1 l'allungamento unitario $\frac{\delta ds}{ds}$ che subisce, nella deformazione infinitesima, la linea s nel punto m :

$$\delta a_1 = (1 + a_1) \delta_1.$$

Formule analoghe varranno per gli altri due allungamenti principali.

6. Noi conserveremo le ipotesi, ordinariamente adottate, che si riferiscono al potenziale di elasticità. Supporremo dunque che ad ogni configurazione C del solido elastico che si considera, corrisponda un determinato valore di una funzione W , le cui variazioni siano uguali al lavoro eseguito dalle forze elastiche nel passaggio del sistema da una ad altra configurazione. Ammetteremo poi che esista una, ed una sola configurazione C_0 (stato naturale del solido) a cui corrisponda il massimo valore di W , che potremo assumere uguale a zero. Per ogni altra configurazione C il valore W , vale a dire il lavoro eseguito dalle forze elastiche nel passaggio dallo stato na-

turale, alla configurazione C, sarà allora negativo. Supporremo infine che la funzione W sia espressa dalla formula

$$W = - \int_s V dS,$$

ove S denota lo spazio occupato dal solido nella configurazione C a cui W si riferisce, e V una funzione isotropa delle sei quantità $\varepsilon_{xx}, \dots, \varepsilon_{yz}, \dots$, nulla nella configurazione C_0 , ossia per $\varepsilon_{xx} = \dots = \varepsilon_{yz} = \dots = 0$, positiva in ogni altra.

Per un teorema richiamato nel § 4, V sarà una funzione dei tre invarianti fondamentali ξ, η, ζ , quindi degli allungamenti principali $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, od anche degli a_1, a_2, a_3 ; e sarà una funzione il cui valore non varia permutando le tre variabili a_1, a_2, a_3 (od $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$).

Diciamo θ la dilatazione cubica, che è legata agli allungamenti principali dalla formula

$$(11) \quad 1 + \theta = (1 + a_1)(1 + a_2)(1 + a_3),$$

e poniamo $\varphi = (1 + \theta)V$. Come la V, così la φ sarà una funzione dei tre allungamenti principali che non varia permutando le variabili. Ed avremo, poichè $dS = (1 + \theta)dS_0$:

$$W = - \int_{s_0} \varphi dS_0.$$

7. Il sistema si trovi nella configurazione C. Diamo ad esso una deformazione infinitesima, e calcoliamo il lavoro δW che eseguiscano le forze elastiche. Sarà:

$$\delta W = - \int_{s_0} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial a_2} \delta a_2 + \frac{\partial \varphi}{\partial a_3} \delta a_3 \right) dS_0,$$

ovvero:

$$\delta W = - \int_s \frac{1}{1 + \theta} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial a_2} \delta a_2 + \frac{\partial \varphi}{\partial a_3} \delta a_3 \right) dS.$$

Ricordando le cose dette nel § 5 potremo porre:

$$\delta a_1 = (1 + a_1) \delta_1, \quad \delta a_2 = (1 + a_2) \delta_2, \quad \delta a_3 = (1 + a_3) \delta_3,$$

ove $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ denotano gli allungamenti unitari che, per la def. inf. data al sistema, subiscono, nel punto m dell'elemento dS , tre linee del sistema tangenti, nella configurazione C, alle tre direzioni principali. Quindi, ponendo ancora

$$(12) \quad r_1 = \frac{1 + a_1}{1 + \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1}, \quad r_2 = \frac{1 + a_2}{1 + \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial a_2}, \quad r_3 = \frac{1 + a_3}{1 + \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial a_3},$$

avremo:

$$(13) \quad \delta W = - \int_s (\tau_1 \delta_1 + \tau_2 \delta_2 + \tau_3 \delta_3) dS.$$

Consideriamo i tre allungamenti e i tre scorrimenti dovuti pure alla def. inf., e relativi rispettivamente alle direzioni, e alle coppie di direzioni, parallele agli assi; ossia le quantità (analoghe alle $\varepsilon_{xx}, \dots, 2\varepsilon_{yz}, \dots$, in cui si trascurino i termini di 2° grado)

$$\frac{\partial \delta x}{\partial x}, \dots, \frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y}, \dots,$$

ove $\delta x, \delta y, \delta z$ denotano le componenti dello spostamento di un punto del sistema. Osserviamo che trattandosi di una deformazione infinitesima non ha luogo la distinzione (tra elementi a ed ε, g e μ) fatta nel caso delle deformazioni finite.

Se $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3$ sono i coseni delle tre direzioni principali (a cui sarà assegnato un verso positivo) rispetto agli assi coordinati, avremo, con formule analoghe alla (5)

$$\delta_1 = \frac{\partial \delta x}{\partial x} \alpha_1^2 + \dots + \left(\frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y} \right) \beta_1 \gamma_1 + \dots, \text{ ecc.}$$

Quindi, sostituendo nella (13) e ordinando:

$$(14) \quad \delta W = - \int_s \left\{ \tau_{xx} \frac{\partial \delta x}{\partial x} + \dots + \tau_{yz} \left(\frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y} \right) + \dots \right\} dS,$$

avendo posto:

$$(15) \quad \begin{cases} \tau_{xx} = \alpha_1^2 \tau_1 + \alpha_2^2 \tau_2 + \alpha_3^2 \tau_3, \dots; \\ \tau_{yz} = \beta_1 \gamma_1 \tau_1 + \beta_2 \gamma_2 \tau_2 + \beta_3 \gamma_3 \tau_3, \dots \end{cases}$$

Introdotte, per la simmetria delle formule, le quantità $\tau_{zy}, \tau_{xz}, \tau_{yx}$ uguali rispettivamente alle $\tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}$, ben note considerazioni riguardanti la formula (14) (trasformata mediante il lemma di Green) permettono di attribuire un significato meccanico alle τ_{xx}, τ_{xy} , ecc.; e precisamente di considerare le $\tau_{xx}, \tau_{xy}, \tau_{xz}$ come le componenti, secondo gli assi coordinati, della tensione unitaria che nella configurazione C , agisce sulla faccia positiva dell'elemento normale all'asse delle x ; e analogamente le altre.

Se in particolare supponiamo che gli assi delle x , delle y , delle z vengano a coincidere colle direzioni principali r_1, r_2, r_3 relative ad un punto m , avremo in quel punto, per le formule (15), $\tau_{xx} = \tau_1, \tau_{xy} = 0, \tau_{xz} = 0$, ecc. Dal che risulta che sugli elementi normali alle direzioni principali agiscono tensioni normali agli elementi stessi, i cui valori son dati dalle formule (12).

Tenendo conto della relazione (11) queste formule possiamo scriverle:

$$\tau_1 = \frac{1}{(1 + a_2)(1 + a_3)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1},$$

$$\tau_2 = \frac{1}{(1 + a_3)(1 + a_1)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_2},$$

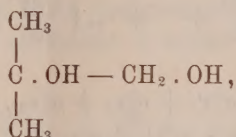
$$\tau_3 = \frac{1}{(1 + a_1)(1 + a_2)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_3}.$$

Si hanno dunque, almeno per i solidi isotropi, e per le tensioni principali, espressioni notevolmente semplici; le quali, per quanto è a mia conoscenza, non furono prima d'ora considerate.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce*. Nota XVIII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Nella nostra XV Nota ⁽¹⁾ abbiamo trattato di alcune esperienze relative all'azione reciproca che si compie fra l'acetone e gli alcool metilico ed etilico; la presente serve di complemento alle osservazioni allora descritte.

Acetone ed alcool metilico. — Queste due sostanze, per azione della luce, danno segnatamente un prodotto di addizione, il *glicole isobutilenico* di Nevole



ma accanto a questo si formano altri composti, che l'anno scorso avevamo trascurato. Per renderei conto dell'intero andamento della reazione abbiamo ripetuto l'esperienza, utilizzando anche i residui di quelle precedenti.

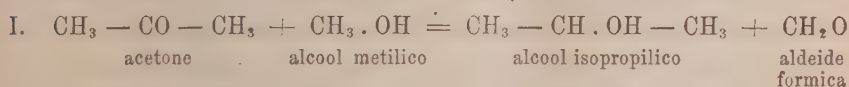
L'esposizione del miscuglio fatto nel rapporto di una parte di acetone per due di alcool metilico (400 c.c.), durò un anno all'incirca: dal 9 febbraio 1910 al 20 marzo 1911. Il liquido senza colore, debolmente acido, venne distillato a b. m. La parte volatile subì poi un ulteriore frazionamento, per cui si potè ottenere una porzione che passava intorno ai 70°. Questa fu trasformata in ioduro e si ebbe un prodotto da cui riuscimmo a separare l'*ioduro di isopropile*, dal punto di ebollizione 88-89°. Però, oltre che combinarsi all'alcool metilico, l'acetone aveva subito la riduzione ad

(¹) Questi Rendiconti, 19, I, pag. 364 (1910).

alcool isopropilico. Erano dunque da ricercarsi anche le sorti dell'alcool metilico.

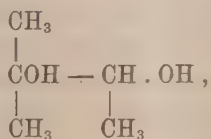
Il residuo della distillazione a b. m. (25,6 gr.) ha un lieve odore di aldeide formica: esso venne saturato con carbonato potassico ed il liquido separatosi, estratto con un miscuglio di alcool ed etere. Eliminato il solvente e distillato il resto frazionatamente, prima a pressione ridotta e poi a quella ordinaria, abbiamo potuto separare dal *glicole isobutilenico*, che passò a 177-180°, formando la parte maggiore del prodotto, una frazione superiore bollente fra i 185° e 200°. In questa frazione era contenuto il *glicole etilenico* ordinario, che ha il punto di ebollizione a 197° (¹). Noi lo abbiamo riconosciuto per mezzo del suo *dibenzoato* che fonde a 73°. L'identità venne confermata oltre che dall'analisi, dal punto di fusione dei due campioni mescolati, che rimase a 73°.

La formazione del glicole etilenico, può, secondo il nostro avviso, essere interpretata nel senso che l'aldeide formica, prodottasi nella riduzione dell'acetone, si condensa coll'eccesso dell'alcool metilico ancora presente:



Anche nella reazione fra l'alcool etilico e l'acetone abbiamo osservato un analogo fenomeno.

Acetone ed alcool etilico. — Con le nostre esperienze dell'anno scorso abbiamo potuto ottenere e riconoscere fra le sostanze presenti nel miscuglio formatosi per l'azione dell'alcool etilico sull'acetone il *glicole trimetiletilenico* del Wurtz, che bolle a 177°:



ma già allora avevamo accennato alla necessità di ripetere lo studio della reazione per scoprirne l'intero andamento. Vogliamo subito aggiungere che in quella nostra Nota siamo incorsi in un errore di trascrizione che ora correggeremo.

Alla luce venne esposta in fiaschi saldati alla lampada una soluzione di 1250 cc. di acetone in 2500 cc. d'alcool etilico, dal 22 aprile 1910 al 16 gennaio di quest'anno. Il prodotto venne anzitutto distillato a b. m. con

(¹) Beilstein, 3^a ediz., vol. I, pag. 260.

un apparecchio deflegmatore: incomincia a bollire a circa 60° ed il punto di ebollizione si innalza gradatamente fino a 80°. Le prime porzioni avevano un lieve colore giallo ed un odore pungente aldeidico; dopo avere cercato di concentrare questa sostanza con successivi frazionamenti nella parte più volatile, vi abbiamo fatto agire l'idrossilammina ed abbiamo ottenuto, in piccole quantità, un composto fusibile a 244° (a 236° in tubetto chiuso), identico alla diossima del *diacetile*, di cui Fittig ⁽¹⁾ trovò il punto di fusione a 234°,5.

Anche questa volta, come nella reazione coll'alcool metilico, era da attendersi la presenza di alcool isopropilico; siccome il suo punto di ebollizione (84°) è poco diverso da quello dell'alcool ordinario, abbiamo trattato le ultime frazioni con iodio e fosforo e così ci è stato possibile di separare l'*ioduro d'isopropile* (p. eb. 89°,5) da quello di etile (p. eb. 72°,3). La presenza dell'*alcool isopropilico* fra i prodotti della reazione era però dimostrata.

Il residuo della distillazione, liberato in fine a pressione ridotta dagli alcoli, circa 100 gr., conteneva il *glicole trimetiletilenico*, da noi ottenuto l'anno scorso, ma assieme a questo evidentemente un altro corpo. Per tentare una separazione siamo ricorsi all'artificio di distillare il miscuglio a b. m. nel vuoto con aggiunta di acqua, che veniva di tanto in tanto rinnovata, man mano che il liquido si andava concentrando. In questo modo ottenemmo un distillato acquoso, in cui si era accumulata la parte più volatile.

Spostando il prodotto mediante il carbonato potassico dalla soluzione acquosa, si ebbe un liquido oleoso, che venne frazionato a 13 mm. di pressione. Esso bolliva a 80-82°, a pressione ordinaria a 177°, ed era identico al *glicole trimetiletilenico* da noi ottenuto l'anno scorso ⁽²⁾. Il composto, così separato, non era però perfettamente puro, ma conteneva ancora dell'altra sostanza, meno volatile, che era rimasta precipuamente nel residuo della distillazione e forse ancora qualche altra piccola impurezza, che non siamo riusciti a riconoscere. La sua natura risulta però in modo evidente dal fatto che questa porzione per riscaldamento con acido solforico dà abbondantemente il metilisopropilchetone, come venne dimostrato già l'anno scorso.

La parte rimasta indietro nel frazionamento nel vuoto con l'acqua, liquido denso colorato in bruno, venne trattata anche essa con carbonato potassico e l'olio separatosi ripreso con etere e seccato. Frazionato a 13 mm. di pressione, passò per la maggior parte a 81-83°. L'analisi dimostrò che esso era meno ricco in carbonio dell'altro prodotto, ma evidentemente ancora

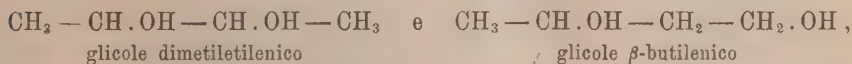
⁽¹⁾ Liebigs, *Annalen der Chemie*, vol. 249, pag. 204.

⁽²⁾ Dalla nostra Nota, già citata, appare come se questo glicole fosse stato contenuto nella parte meno volatile del prodotto, invece l'analisi si riferisce alla frazione che era passata col vapore acqueo.

a questo mescolato. Dall'esperienza fatta coll'alcool metilico appariva assai probabile che in esso fosse contenuto un glicole butilenico, $C_4H_{10}O_2$, formatosi per condensazione dell'aldeide acetica con alcool etilico. In questo caso, per la minore differenza nei punti di ebollizione dei due glicoli, la separazione per frazionamento era impossibile, e però abbiamo dovuto ricorrere ad un artificio. Vogliamo confessare che questo punto delle ricerche ci ha tenuti per molto tempo perplessi: in varie riprese siamo tornati su questo argomento, senza venirne a capo, ma infine le difficoltà furono superate felicemente.

Supponendo che dei due glicoli presenti nel prodotto in esame quello trimetiletilenico subisca la trasformazione pinacolinica (in metilisopropilchetone) più facilmente dell'altro, abbiamo scaldato entrambe le frazioni, quella più e quella meno volatile, con acido solforico al 10% in tubo a 130°. Il contenuto del tubo che si separa in due strati, venne distillato fino ad eliminazione della parte oleosa, di cui diremo più avanti. Il residuo saturato esattamente con barite, dà per spostamento con carbonato potassico un nuovo liquido oleoso, più denso, solubile nell'acqua, che venne estratto con etere e seccato. Sottoposto ad accurato frazionamento a 11 mm. di pressione, bolle in massima parte a 83°; alla pressione ordinaria bolle a 180-184°.

Di questo prodotto si ebbero da 20 gr. della frazione più volatile: 4,4 gr. (accanto a 11,7 del metilisopropilchetone greggio) e da 19,2 gr. della frazione residua: 9,2 gr. (assieme a 8 gr. di metilisopropilchetone greggio). La presenza di un composto meno volatile del glicole trimetiletilenico (p. eb. 177°) era così dimostrata; le analisi peraltro, sebbene dessero numeri che accennavano alla formola di un glicole butilenico, $C_4H_{10}O_2$, non erano sufficientemente esatte e però il prodotto non ancora sufficientemente puro. Per accertarne la composizione e la costituzione ne abbiamo fatto i derivati benzoinici e quelli feniluretanici coll'isocianato di fenile e lo abbiamo sottoposto ad ossidazione con acqua di bromo alla luce, seguendo una indicazione del Pechmann ⁽¹⁾. Vogliamo dire subito che già dal punto di ebollizione appariva assai probabile, che nel nostro prodotto fosse contenuto il *glicole dimetiletilenico*, perchè dei due composti, che avrebbero potuto prendere origine dall'aldeide acetica e dall'alcool etilico:



il primo bolle, come il nostro, a 183-184° ed il secondo a 203-204° ⁽²⁾. Ora, ossidando come fece il Pechmann per il glicole metiletiletilenico, una parte del glicole bollente a 180-184° con acqua di bromo alla luce, si ebbe un

⁽¹⁾ Berichte, vol. 23, pag. 2427 (1890).

⁽²⁾ Beilstein, 3^a ediz., vol. I, pag. 262.

composto volatile, giallo, dall'odore pungente, che, trattato con idrossilamina, dette la diossima del *diacetile*, dal punto di fusione 240°. In questo modo era provata anche la presenza del glicole dimetiletilenico fra i prodotti dell'insolazione del miscuglio di acetone ed alcool etilico.

Trattando la stessa frazione 180-184° con isocianato di fenile a b. m. e cristallizzando il prodotto dal benzolo in modo sistematico, abbiamo ottenuto due composti della stessa formola, l'uno, il meno solubile, fondente a 201-202° e l'altro a 175°, in quantità pressochè uguali. Però, dato il punto di ebollizione del nostro prodotto, che passò, come si disse, fra 180° e 184°, apparisce poco probabile la presenza di entrambi i due suaccennati glicoli butilenici ed è piuttosto da ritenere che i due feniluretani siano gli stereoisomeri racemico ed inattivo del glicol dimetiletilenico, che contiene due atomi di carbonio asimmetrici:



Anche con l'anidride benzoica ed il benzoato sodico si ebbero dalla frazione bollente a 180-184° due prodotti: uno solido che si separa dall'etere petrolico in grossi cristalli dal punto di fusione 77° ed uno liquido. La composizione del primo corrisponde alla formola: $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{O}_4$



Esso venne determinato cristallograficamente dal prof. Giovanni Boeris, che ci comunica quanto segue:

sistema cristallino monoclinico, $a:b:c=0,4170:1:0,3337$; $\beta=69^\circ 6'$.

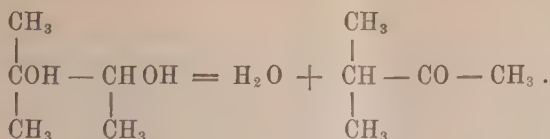
Forme osservate: $\{110\} \{\bar{1}11\} \{001\} \{010\}$.

| angoli | limiti | medie | calcolato | n |
|----------------------|-------------------------------|----------------|----------------|----|
| $(\bar{1}11): (001)$ | $48^\circ 25' - 48^\circ 48'$ | $48^\circ 35'$ | * | 6 |
| $(001): (110)$ | $70^\circ 19' - 70^\circ 53'$ | $70^\circ 35'$ | * | 10 |
| $(110): (1\bar{1}0)$ | $42^\circ 31' - 42^\circ 37'$ | $42^\circ 34'$ | * | 4 |
| $(\bar{1}11): (010)$ | — — | $73^\circ 23'$ | $73^\circ 13'$ | 1 |

La parte liquida da cui venne separato il composto ora descritto, venne ripetutamente frazionato alla pressione di 16 mm. e si raccolse la parte principale, che bolliva a 217-218°. L'analisi peraltro non dette buoni risultati.

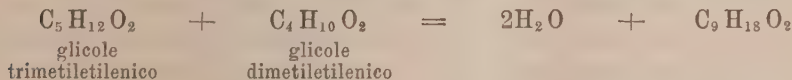
Il liquido, a cui venne più sopra accennato, che si ebbe a canto al glicole butilenico nel trattamento del miscuglio di questo e di quello tri-

metiletilenico con acido solforico diluito, avrebbe dovuto essere costituito integralmente dal metilisopropilchetone formatosi secondo il noto schema:



Infatti una prova eseguita col glicole preparato secondo Wagner, scaldandolo con acido solforico al 10 % a 130° in tubo, dette *integralmente* il suddetto chetone. Con nostra meraviglia, invece, il prodotto in esame non aveva un punto di ebollizione costante. La parte più volatile passava segnatamente a 93-95° (il metilisopropilchetone bolle a 93°,5 o 95°) ⁽¹⁾, ma vi era altresì una proporzione meno volatile, che distillava a 147-150°. Per separare il composto che accompagnava il chetone, abbiamo trattato entrambe le frazioni con semicarbazide. La prima si combinò quasi integralmente, la seconda invece rimase quasi del tutto oleosa e si potè senza difficoltà separare l'olio per distillazione con vapore acqueo. La parte combinata era costituita dal semicarbazone del metilisopropilchetone, che fonde a 112° ⁽²⁾. Dal distillato venne separato l'olio con carbonato potassico; sottoposto a distillazione, passò completamente a 149°.

L'analisi condusse alla formola $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Esso non contiene nessun gruppo etossilico ed è stabile al permanganato. Non ci sembra improbabile che possa essere riguardato quale un ossido misto dei due glicoli presenti:



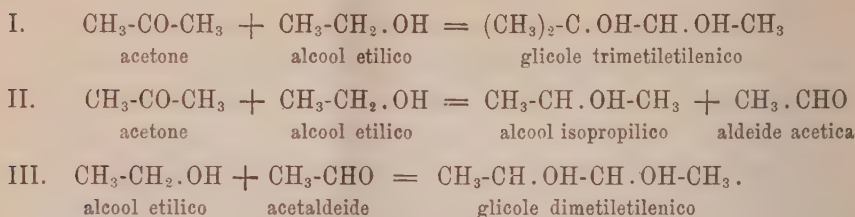
Riguardo alla sua provenienza, non è da escludersi che esso si sia formato nel trattamento con acido solforico, sebbene, come si è detto sopra, il glicole trimetiletilenico da solo, si trasformi, in analoghe condizioni, integralmente nel metilisopropilchetone.

Dalle esperienze ora descritte risulta dunque che per azione della luce sul miscuglio di acetone ed alcool etilico avviene una serie di reazioni perfettamente comparabili a quelle osservate con l'alcool metilico: per addizione si forma il glicole trimetiletilenico descritto l'anno scorso, poi l'acetone subisce a spese dell'alcool etilico una riduzione da alcool isopropilico; l'aldeide acetica formatasi in questa seconda reazione scompare quasi integralmente dal prodotto, perchè si condensa coll'alcool etilico rimasto inalte-

⁽¹⁾ Beilstein, 3^a ediz., vol. I, pag. 998.

⁽²⁾ Vedi la nostra Nota a pag. 366. (Questi Rendiconti, 19, I (1910)).

rato per formare il glicole dimetiletilenico. In formole, questi processi potrebbero essere espressi nel seguente modo:



Malgrado il nostro accurato esame non è naturalmente da escludersi che possano essersi formati anche altri prodotti a noi sfuggiti. L'anidride $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, menzionata per ultimo, non può essere per ora considerata quale sostanza derivante dall'insolazione.

Al diacetile corrisponderebbe nella frazione coll'alcool metilico il gliosale e può darsi benissimo che esso sia stato presente in piccola quantità nel prodotto da noi esaminato.

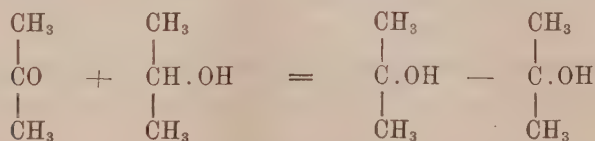
Acetone ed alcool isopropilico. — In contrasto con le complicate reazioni ora descritte, quella che si compie per influo della luce su questo miscuglio è assai semplice: non si forma essenzialmente che il prodotto di addizione che, naturalmente, è il *pinacone*.

Alla insolazione, dal 3 maggio dell'anno scorso al febbraio di quest'anno, fu esposta una soluzione a parti uguali d'acetone e di alcool isopropilico, mezzo litro in tutto. Il liquido si mantenne senza colore e divenne lievemente acido. Distillando a b. m., si eliminò anzitutto la parte combinata; il residuo, 41 gr., venne a sua volta sottoposto a distillazione: la parte maggiore del prodotto passò fra i 170° e 180° . Essa venne, senz'altra purificazione, trattata con la quantità voluta d'acqua; i due liquidi si mescolarono con sviluppo di calore e per raffreddamento il tutto si rapprese in una massa cristallina. Questa, spremuta fra carta da filtro, fondeva a 47° ed aveva la composizione dell'idrato di *pinacone*,



che ha secondo Linnemann ⁽¹⁾ il punto di fusione a $46^\circ,5$.

La reazione si era dunque compiuta in modo normale secondo lo schema:



⁽¹⁾ Beilstein, 3^a ediz., vol. I, pag. 265.

Vogliamo aggiungere che il metiletilchetone ha un comportamento diverso dall'acetone e che le relative esperienze saranno descritte in una prossima comunicazione.

Il contegno dell'acetone con i tre primi alcoli della serie grassa, fece nascere in noi il desiderio di rivedere le nostre antiche esperienze sull'acetofenone e sul benzofenone, descritte nella nostra prima Nota (¹). Noi avevamo osservato allora che per azione dell'alcool etilico alla luce questo si ossida ad aldeide acetica con la simultanea riduzione dei due chetoni aromatici a pinaconi; ci sembrò ora opportuno ricercare se a canto a questi processi non avvenisse anche, in piccola parte, l'addizione dell'alcool ai due chetoni.

A questo scopo venne esposta alla luce una soluzione di 10 gr. di *benzofenone* in 25 gr. di alcool. Il benzopinacone greggio ottenuto pesava in tutto 10,1 gr. Il liquido alcoolico, da cui si era separato il pinacone, non lasciò che un lieve residuo resinoso proveniente dall'aldeide acetica formata nella reazione.

Il benzofenone si trasforma dunque integralmente in benzopinacone; per l'*acetofenone* non siamo riusciti ad accertare la natura del composto, fusibile fra 80° e 90°, che si ottiene a canto al pinacone.

Per ultimo sentiamo l'obbligo di esprimere al laureando Fedro Pirani i nostri ringraziamenti per l'intelligente aiuto prestatoci in questa ricerca.

Chimica. — Azioni chimiche della luce. Nota XIX del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Anche in questa Nota ritorniamo su vecchie esperienze pubblicate fino dal 1901 (²), che si riferiscono all'azione dell'etere sui chetoni. Si formano coll'acetofenone e col benzofenone i relativi pinaconi, ma a canto a questi altri prodotti, che allora non abbiamo potuto riconoscere. Alle ricerche sui chetoni aromatici aggiungiamo ora quella sull'acetone.

Acetone ed etere. — Il miscuglio, nella proporzione di un volume di acetone per due di etere, non cambiò di aspetto per l'insolazione, prolungata per tutto il periodo estivo-autunnale. Venne anzitutto distillato a b. m. per eliminare le sostanze inalterate (da 35° e 60°), che si mantennero stabili al permanganato. Il residuo, 270 gr., fu indi sottoposto a distillazione col vapore acqueo.

La parte volatile, separata dall'acqua (210 gr.), subì un lungo ed accurato processo di frazionamento sistematico, per cui poté essere scissa prin-

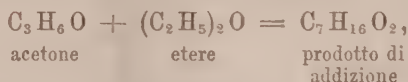
(¹) Questi Rendiconti, vol. 10, I, pag. 98 (1901).

(²) Vedi la nostra prima Nota in questi Rendiconti, vol. X, I, pp. 101 e 102 (1901).

cialmente in due porzioni, delle quali la prima bolliva fra 80° e 83° (50 gr.) e la più elevata fra 138° e 149° (77,6 gr.).

La frazione inferiore conteneva assai poco acetone, svelabile a canto all'alcool isopropilico con la soluzione ammoniacale di iodio in ioduro ammonico ⁽¹⁾, per cui poté essere impiegata per la eventuale ricerca del primo. Per trattamento con iodio e fosforo rosso si ebbero da 10 gr. di questa frazione, 21 gr. di *ioduro d'isopropile*, bollente a 89-90°. Così era dimostrata la presenza dell'alcool isopropilico fra i prodotti della reazione.

La frazione superiore, raccolta fra 138° e 149°, venne a sua volta sottoposta ad una ripetuta rettificazione, ma con poco successo, perchè la parte principale del prodotto bollente fra 138° e 141° non conteneva un unico prodotto. Le numerose analisi conducono alla formula:



ma non sono con questa sufficientemente concordanti. Tuttavia crediamo si possa ammettere che in questa frazione, bollente intorno ai 140°, sia contenuto un prodotto di *addizione dell'acetone con l'etere*, che sarebbe corrispondente a quello con l'alcool ultimamente descritto. Si potrebbe anzi supporre che la sostanza in parola sia l'etere monoetilico del glicole trimetilenico.

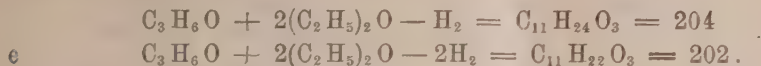


In favore di questa interpretazione parla il fatto, che scaldando il detto prodotto in tubo con acido solforico al 10 %, si ottenne il metilisopropilchetone, che venne riconosciuto per mezzo del suo semicarbazone fusibile a 112°. Non tutto il prodotto peraltro si trasforma nel chetone; rimane sempre una parte oleosa, che non si combina con la semicarbazide, ma di quest'olio non siamo riusciti a determinare la natura.

La parte del prodotto primitivo, rimasta indietro nella distillazione col vapore acqueo, venne spostata dal liquido acquoso, in cui in parte era sospesa, mediante salatura con carbonato potassico e l'olio separatosi riunito con la frazione più elevata della precedente distillazione. Sottoposto ad un rigoroso frazionamento a 14 mm. di pressione esso passava nel largo intervallo di temperatura fra 80° e 145°. La porzione principale venne raccolta in una successiva rettificazione a 20 mm. di pressione fra 109° e 112°. Come era da prevedersi, le analisi non dettero numeri soddisfacenti. Accennerebbero ad un composto complesso, con cui concorderebbe pure il peso molecolare, che in soluzione acetica risultò di circa 200. Evidentemente in questa parte

(¹) P. Freer, Liebigs Annalen, vol. 278, pag. 129.

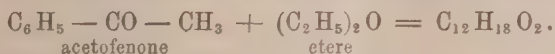
del prodotto deve essere contenuto il residuo corrispondente alla riduzione dell'acetone ad alcool isopropilico per azione dell'etere, e le seguenti formule potrebbero essere prese in considerazione:



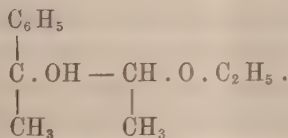
La questione peraltro non presentava per noi un interesse tale da meritare un ulteriore esame.

Acetofenone ed etere. — Questa esperienza è la ripetizione di quella già accennata nella nostra prima Nota (¹). L'insolazione della soluzione di 50 gr. di beuzofenone in 200 cc. d'etere assoluto durò dal 16 maggio 1910 al 21 febbraio 1911. Il liquido, che si mantenne quasi incolore, venne liberato dall'etere a b. m. ed indi distillato in corrente di vapore acqueo. Lentamente passa assieme all'acqua un olio, che, raccolto mediante estrazione con etere, pesava 15 gr. Per trattamento con semicarbazide si tolsero le piccole quantità di acetofenone inalterato che ancora conteneva e si sottopose il prodotto, così purificato, alla distillazione frazionata. La parte maggiore passò fra 245° e 250° e per l'analisi venne raccolta quella bollente a 247°.

L'analisi dimostrò trattarsi di un prodotto di addizione della formula:



Siccome a differenza dell'acetone, l'acetofenone non dà per ebollizione con acido iodidrico l'ioduro di metile, abbiamo potuto determinare l'ossietile col metodo di Zeisel, che si trovò concordante con la possibile formula:



La parte rimasta indietro nella distillazione con vapore acqueo è una materia prima (54,7 gr.) lievemente colorata in giallo, che contiene ossietile e dalla quale non siamo riusciti a separare l'acetofenonpinacone. La resina è senza dubbio un prodotto di ulteriore condensazione; distillandola alla pressione di 14 mm. si ottiene acetofenone ed anche il pinacone assieme ad altre sostanze resinose.

Benzofenone ed etere. — Nella nostra esperienza del 1901 abbiamo ottenuto oltre al benzopinacone una materia resinosa contenente ossietile (²).

(¹) Questi Rendiconti vol. 10, I, pag. 102 e Gazz. chim. vol. 32, I, pag. 242 (1902).

(²) Loc. cit.

Riprendendo ora questi studi siamo riusciti a separare anche in questo caso un prodotto di addizione analogo ai precedenti.

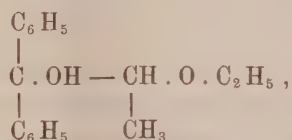
La soluzione esposta alla luce era composta di 50 gr. di benzofenone in 200 cc. d'etere assoluto, l'insolazione durò dal giugno al dicembre (1809). Il liquido giallo conteneva un'abbondante cristallizzazione di benzopinacone; separato questo, venne liberato dall'etere (che conteneva aldeide acetica) a b. m. e posto nel vuoto. Ripresa con etere petrolico, la massa in parte cristallina lasciò indietro dell'altro pinacone, in tutto 23 gr.

Nell'etere petrolico resta disciolta una resina molle, poco colorata in giallo, che liberata dal solvente venne distillata con vapore acqueo. Passarono lentamente delle gocce oleose, che stando a lungo in un luogo freddo si solidificarono parzialmente. La massa semisolida, raccolta su filtro e passata su piastra porosa, fonde greggia a 49°, non si combina con la semicarbazide; cristallizzata dall'etere petrolico e poi dall'alcool metilico diluito si presenta in prismetti senza colore, che fondono a 51°.

L'analisi dimostrò trattarsi qui pure di un prodotto di addizione.



che potrebbe avere la seguente formula:



alla quale corrisponde la quantità trovata di ossietile.

È rimarchevole che il benzofenone mentre con l'alcool si riduce alla luce completamente a benzopinacone, dia per azione dell'etere, assieme a questo, un prodotto di addizione di tipo glicolico come fa l'acetone.

La parte maggiore della resina sopra ricordata rimane peraltro indietro nella distillazione con vapore acqueo e da questo non siamo riusciti ad ottenere un composto ben definito. Anche allo stato di preparato greggio essa mostra di avere (in acido acetico) un peso molecolare alquanto elevato, 373, e tutto fa supporre che essa contenga un prodotto di condensazione più complesso di quello ora descritto; la sua formazione deve essere collegata a quella del benzopinacone.

Cogliamo infine l'occasione per esprimere anche questa volta i nostri ringraziamenti al laureando Fedro Pirani, che ci ha assistito in queste ricerche.

Zoologia. — *Intorno ai Protozoi dei Termitidi*. Nota preliminare del Socio B. GRASSI (in collaborazione con A. FOÀ ⁽¹⁾).

Lo studio dei Protozoi, che vivono nei Termitidi, da me e dalla mia assistente dott. Anna Foà lasciato interrotto per parecchi anni affine di poter completare la nostra monografia sulle Fillosserine, venne in questi ultimi tempi ripreso dal Comes, in parte da solo e in parte col Buscalioni, dall'Hartmann e dal Janicki. A quest'ultimo, che frequentava il mio laboratorio, ho affidato il faticoso studio dei Protozoi di alcuni Termitidi esotici (su preparati allestiti in parte dalla dott. Foà allo scopo di completare lo studio delle singolari forme da lei segnalate in un Termitide del Chili, e in parte, dietro mia preghiera, dal prof. F. Silvestri alle Isole Haway). Tale lavoro venne dal Janicki compiuto con grande accuratezza e con buoni risultati: desideravo perciò ch'egli riprendesse lo studio delle forme nostrali, ma pur troppo altri impegni gli impedirono di accogliere questo mio invito.

Ho pertanto creduto opportuno di tornare io stesso sull'argomento, perchè mi sembra che le osservazioni di Comes sui protozoi dei Termitidi nostrali e più ancora quelle di Hartmann sopra forme americane non segnino davvero un progresso nel difficilissimo studio di questi esseri, i quali sono straordinariamente suggestivi, e destano a primo aspetto molte speranze; mentre poi, soprattutto a chi, non appagandosi di semplici descrizioni, tenti di svelarne il ciclo di sviluppo e di approfondirne la biologia, oppongono gravissime difficoltà. Di queste difficoltà, a mio parere, non debbono essersi accorti nè Comes nè Hartmann. Così mi spiego come essi credano di aver portata la luce intorno a fenomeni, sui quali io avevo fissato a lungo la mia attenzione con poco profitto, ovvero rimettano in campo questioni che io ho definitivamente risolte. Ritornando in questa occasione sui Protozoi dei Termitidi, non ho mancato di tener presente anche recentissimi lavori su altri Protozoi parassiti.

Premettendo che un lavoro più esteso con tavole è in preparazione, riassumo in questa Nota quelle osservazioni che nel momento attuale mi sembrano più importanti.

§ 1. *Posizione sistematica e classificazione*. — Secondo l'Hartmann, io avrei collocati i Protozoi dei Termitidi in parte tra i Flagellati e in parte tra i Ciliati; invece io ho scritto che « li comprendo tutti nella classe dei Flagellati » (1893), e sono lieto di poter oggi mettere in rilievo che, non

(¹) La signorina dott. A. Foà, dopo di avere dedicato molto tempo a questo lavoro, lo ha abbandonato per specializzarsi nell'entomologia agraria.

ostante tanti progressi fatti in questi ultimi diciott'anni nello studio dei Protozoi, non solo non veggo ragione alcuna di modificare il mio giudizio. ma anzi rilevo che tutto concorre a confermarlo. La posizione dei Protozoi dei Termitidi nella classe dei Flagellati era allora, come è oggi ancora, della più chiara evidenza, e appare naturalissima per chi non si limita a studiare a vapore e con preconconcetto alcune forme.

L'Hartmann s'illude di aver definitivamente eliminata dal mondo (uso la sua frase) la natura « flagellata » delle Triconinfide, fondandosi su grossolani errori, che non occorrerebbe rilevare se egli non andasse per la maggiore tra gli studiosi dei Protozoi e nelle sue critiche non si atteggiasse a riformatore.

Io mi limiterò a contestargli questi fatti:

I. Non è vero che la *Trichonympha agilis* sia tutta rivestita di ciglia, o, più esattamente, di flagelli: questi sorgono da una zona anteriore e, essendo molto lunghi, vengono a coprire anche la parte posteriore (circa due terzi) del corpo, dalla quale non se ne diparte alcuno, appunto come ho pubblicato già da molti anni. Contrariamente a quanto pretende l'Hartmann, io non ho mai parlato di immobilità delle ciglia della parte posteriore del corpo nella *Trichonympha*: ho bensì descritte come stereociglia le ciglia della parte posteriore della *Joenia* e queste, certamente, nessun Hartmann sarà mai capace di far vibrare.

II. Tutto induce a credere che le tre forme ritenute ad occhio e croce dall'Hartmann come maschi, femmine e giovani della *Trichonympha Hertwigi* appartengano invece a tre differenti generi, cioè a quello da me denominato *Pyrsonympha* (Grassi, nec Leidy) le forme giovani, ad un nuovo genere affine ai generi *Pyrsonympha* (Grassi, nec Leidy) e *Holomastigotes* (Grassi) i supposti maschi, e infine ad un genere nuovo abbastanza vicino alla *Trichonympha* le supposte femmine.

Esempi di polimorfismo così straordinario tra i Protozoi, io non ne conosco. In ogni modo occorrerebbero serie prove per farlo ammettere e non semplici supposizioni: supposizioni del resto anche da me tenute presenti nello studio dei Protozoi dei Termitidi, ma non potute mai in alcun modo rendere plausibili e anzi dimostrate inverosimili.

III. Esistono forme, le quali connettono quelle dei Termitidi cogli altri Flagellati. Si passa per gradi da forme con un bel ciuffo di flagelli (evidentemente molto prossime a forme provviste soltanto di alcuni flagelli) ad altre che ne sono tutte rivestite: separare queste ultime per erigerle a classe a sé da mettere alla pari coi Cigliati e coi Flagellati è assurdo. La parentela è indicata anche dal bastoncello assile, dal collare, dal modo di nutrizione, ecc. ecc. Per quanto riguarda il nucleo fa duopo mettere in rilievo che la *Calonympha* non è strettamente imparentata, come vuole l'Hartmann, colla *Trichonympha*, dalla quale è invece molto lontana. È perciò destituita di ogni fondamento

e rientra nella categoria degli *aegri somnia* la concezione dell'Hartmann che il nucleo della *Trichonympha* sia polienergide e monoenergide quello della *Calonympha*.

Per quanto siano dunque belli e interessanti i Protozoi dei Termitidi, non possono venire elevati, come vuole l'Hartmann, a classe equivalente ai Ciliati e ai Flagellati.

Tentiamo ora di renderci conto dei posti che loro spettano tra i Flagellati. E qui non ho da fare alcuna mutazione sostanziale a quanto ho già esposto nel 1893. Alcune forme sono, a così dire, banali; altre invece sono straordinarie. Queste ultime appartengono a tre gruppi lontano l'uno dall'altro. A quale livello elevare questi tre gruppi è questione, direi quasi, di gusto. Da parte mia, seguendo i criteri preferiti oggi, propongo di fare di uno di essi un nuovo ordine, e degli altri due, due nuove famiglie, o superfamiglie.

Denominerò il nuovo ordine *Hypermastigina* per indicare che rappresentano i Flagellati parassiti (uso la parola parassita nel senso più lato) più elevati e più grandi e le due nuove famiglie *Dinenymphidae* e *Calonymphidae*.

Volendo attenerci al sistema del Blochmann, dovremmo collocare gli *Hypermastigina* dopo i *Polymastigina*. Dividerei per ora questi ultimi in quattro famiglie:

I. *Tetramitidae* Bütschli emend. (vi comprendo anche *Polymastigidae* Bütschli p. p.).

II. *Distomatidae* Hartmann (comprendente *Hexamitus* e *Lambliia*).

III. *Dinenymphidae* Grassi.

IV. *Calonymphidae* Grassi.

Le ultime tre famiglie non sembrano per altro in stretta parentela tra loro; ritengo al contrario che rappresentino rami profondamente separati l'uno dall'altro e terminali.

Riassumo, pertanto, la classificazione che provvisoriamente addotto, non tenendo calcolo delle forme nuove, che descriverà quanto prima Janicki: vi comprendo invece anche le *Lophomonas* delle blatte.

Ordine: HYPERMASTIGINA.

Forme per lo più relativamente grandi con flagelli numerosi, disposti in svariati modi. Provvisoriamente le tengo riunite in una sola famiglia: *Lophomonadidae* che divido in generi. Premetto che le forme dei Termitidi assumono tutte alimenti solidi (legno), eccetto il genere *Holomastigotes*:

I. *Eulophomonas* n. gen.: flagelli a ciuffo, in numero vario da 5 a 15 e più, sorgenti da un evidente cerchio quando sono numerosi; bastoncello assile; forme relativamente piccole. Vi appartiene una sola specie (*E. Calotermidis* Grassi), che era rappresentata da molti individui tutti con 15 e più flagelli

in colonie di *Calotermes flavicollis*, tenute per un anno in termostato. Successivamente vennero da me veduti in varie occasioni, specialmente nei Calotermi allevati in laboratorio, individui con numerosi flagelli, però insieme con essi se ne trovavano altri con soli 5-8 flagelli ben distinguibili coi comuni metodi d'indagine. Questi ultimi individui mi paiono identici ai soliti con pochi flagelli che si trovano in tutti i Calotermi. Riunendo assieme questi dati, ho concluso che l' *Eulophomonas* può presentare un numero di flagelli vario, da pochi a 15 e più, come ho già detto. Si tratta pertanto di una forma che viene a collegare gli *Hypermastigina* coi *Tetramitidae*, tra i quali ultimi potrebbe anche venire iscritta, di poco mutando i caratteri di questa famiglia, ovvero ritenendo anormali le forme con numerosi flagelli. Segnalo infine che il Künstler ha descritto, per es., come *Trichomonas intestinalis* della cavia un Flagellato che per la quantità dei flagelli si avvicina alla mia *Eulophomonas*.

II. *Lophomonas*: flagelli in una serie disegnanti una circonferenza interrotta in un punto; bastoncello assile; forme piuttosto piccole, ecc. ecc. (Ved. il lavoro di Janicki su questi Protozoi delle blatte).

III. *Mesojoenia* n. gen.: flagelli disposti sopra una superficie piuttosto estesa, subtondeggiante; bastoncello assile anteriormente quasi a piccozza, o a impugnatura strana, molto assottigliato all'estremità posteriore; doppio collare con foglioline; lamina e nastrino a lettera esse mal distinti; forme grandi. Vi appartiene un'unica specie parassita del *Calotermes flavicollis* (*M. decipiens* n. sp.).

IV. *Joenia*: zona di flagelli richiamante la figura del nostro cuoio capelluto, però non esattamente simmetrico ai due lati; bastoncello assile a mestolo, terminante posteriormente a oliva; doppio collare con foglioline; lamina e nastrino a lettera esse evidentissimi, circondati da speciali lacune piene di liquido; forme molto grandi.

V. *Microjoenia*: flagelli sorgenti in fitte serie sublongitudinali da una zona vicina all'estremità anteriore delimitante perciò quivi un cerchio anteriore, il quale si presenta come l'operculo di un angusta lacuna, contenente liquido, e risalta perchè sprovvisto di flagelli; bastoncello assile; una serie di speciali corpi tondeggianti al margine posteriore della zona suddetta; forme piuttosto piccole.

VI. *Trichonympha*: flagelli sorgenti in fitte serie longitudinali da una larga zona, che può occupare più del terzo anteriore del corpo, ma lascia libera però l'estremità anteriore, la quale presenta come il genere precedente una sorta di operculo, o cappuccio; zona flagellifera ripartita da una fenditura in due parti, anteriore e posteriore; l'anteriore molto più corta, molto più stretta e con serie di flagelli ridotte a metà di numero, ognuna corrispondente (sempre?) a due di quelle della parte posteriore; ispessimento tubolare assile nella parte anteriore della zona flagellifera, esteso anche al

primo principio di quella posteriore, in avanti chiuso e poi rivestito dal cappuccio, restando una lacuna contenente liquido tra il cappuccio e l'estremità anteriore del tubolo (disposizione che richiama quella del genere precedente); la lacuna non è tuttavia limitata all'indietro soltanto dall'estremità anteriore dell'ispessimento tubolare assile, ma anche da una sorta di diaframma, che la separa da uno spazio chiaro circondante l'ispessimento suddetto e che nel suo centro porta una sporgenza corrispondente appunto all'estremità anteriore chiusa dell'ispessimento tubolare assile; invece del bastoncello assile e del collare, un cestello che sul fondo contiene il nucleo; questo cestello risulta di fibre radiali curve, che vanno ad inserirsi al confine posteriore della zona flagellifera senza corrispondere alle striature (V. più avanti). Vi appartengono due specie: *T. agilis* Leidy (molto grande) e *minor* n. sp. (meno grande). In questa seconda specie la zona flagellifera è molto più corta che nella prima, e le fibre del cestello si prolungano all'indietro del nucleo, quelle di un lato incrociandosi con quelle dell'altro lato. Oltre a ciò non si distingue davanti del nucleo quella massa granellosa, a figura di pera, che caratterizza la specie *agilis*.

VII. *Pseudotrichonympha* n. gen. (femmine di *Trichonympha* Hartmann, nec Leidy nec Grassi): la zona flagellifera è estesa a tutto il corpo, eccetto l'apice anteriore e l'estremità posteriore, in corrispondenza alla quale assume alimento solido; flagelli in serie longitudinali o quasi. Per altri caratteri, ved. Hartmann.

VIII. *Spirotriconympha* n. gen. (sinonimo: *Pirsonympha* Grassi, nec Leidy): le singole serie spirali di flagelli non si seguono distintamente all'estremità anteriore, dove diventano fittissime e più non sembrano spirali, ma bensì trasversali; questa estremità anteriore è appuntita e provvista di un ispessimento subassile, tubolare posto al davanti del nucleo, chiuso anteriormente, dove si riscontra pure operculo e lacuna; il tutto presso a poco come nel genere VI e forse anche nel genere VII; fibre simili a quelle del cestello, fitte, in complesso ripartite in due fasci incrociantsi press'a poco, come nella *T. minor*, ricoprenti da una parte il nucleo e riunentisi al davanti di esso in guisa da formare una sorta di punta, all'indietro poi prolungantisi fino all'estremità posteriore (¹); serie di corpicciuoli tondeggianti lungo le linee spirali dei flagelli; assunzione dell'alimento dalla estrema punta posteriore sfornita di flagelli.

IX. *Holomastigotoides* n. gen. (maschi di *Trichonympha* Hertwigi di Hartmann).

X. *Holomastigotes*: le serie spirali di flagelli si possono facilmente seguire fino al principio dell'estremità anteriore donde si dipartono; manca

(¹) Questa disposizione rende incerto il confronto del cestello col collare e fa piuttosto pensare a rapporti di esso col bastoncello assile.

il fascio di fibre e l'ispessimento tubolare assile dell'estremità anteriore; nell'endoplasma granuli speciali tondi, più o meno grossi, poco rifrangenti; lungo le linee spirali dei flagelli, corpicciuoli granulosi, molto piccoli all'estremità posteriore dell'animale; nucleo molto accostato all'estremità anteriore, che non è assottigliata a becco come nel genere precedente, e non è fornita di cappuccio distinto.

NB. *Microjoenia* e *Pseudotrichonympha* rendono arduo il tentativo di un raggruppamento d'ordine superiore dei generi da me compresi negli Ipermastigini.

Se mancassero le ora nominate forme, che in certo modo fanno da ponte tra i generi ad essi posti vicini, sembrerebbe naturale di riunirli in tre famiglie; l'una comprendente i gen. I — IV, un'altra il gen. VI, la terza i generi VIII — X. Certamente dal gen. I al X corre grande distanza che non vien messa in rilievo con la sola distinzione da me adottata. Si domanda se converrebbe elevare questi generi a sotto famiglie; per ora non sono in grado di rispondere convenientemente a tale domanda.

Famiglia: DINENYMPHIDAE.

Flagelli tutti rivolti all'indietro, colorantisi come la cromatina col Giemsa e saldati al corpo in guisa da presentarsi come lamelle ondulanti, sporgenti liberi dall'estremità posteriore; benderella longitudinale subassile, contrattile; spesse volte l'animale è rivestito di bacteri, poggianti lungo le lamelle ondulanti; si fissa alla parete dell'intestino con un picciuolo che si forma alla estremità anteriore.

Genere *Dinenympha* (comprende *Dinenympha* Leidy, *Pyrsonympha* Leidy, *Lophophora* Comes). Io non sono finora arrivato a distinguere con sicurezza che una specie di *Dinenympha* (*D. gracilis*), la quale dapprima è libera e piccola, e talvolta non mostra con sicurezza il bastoncino contrattile (maschio di Comes): prontamente essa si fissa e ingrandisce (maschio e forme intermedie di Comes), assumendo successivamente altri caratteri (femmina e *Lophophora* di Comes).

Famiglia: CALONYMPHIDAE.

Molti nuclei, molti fili assili, molti blefaroplasti, molti collari. A ciascun filo assile spetta un ciuffetto di flagelli. Periodo di vita libera più o meno lungo.

Gen. *Calonympha* Foà: ad una parte dei fili assili coi relativi collari e blefaroplasti non corrispondono nuclei; collari ben evidenti (trovati da Janicki); periodo di vita libera molto lungo; si nutre di solidi (legno) in vita libera.

Gen. *Microrhopalodina* n. gen.; a tutti i fili assili corrispondono nuclei e blefaroplasti; collari difficilmente e non sempre rilevabili. Ha un periodo

di vita libera breve (da poco prima a poco dopo della muta del Termitide); in questo stadio non assume cibo solido. In un periodo, che dura per molto tempo, l'animale sta fissato alla parete dell'intestino con un lungo peduncolo ed è sornito di flagelli (forma di fiasco); in questo stadio il protozoo si nutre di solidi (legno) e presenta corpuscoli speciali tondeggianti.

Unica specie: *M. enflata* nel *Calotermes flavicollis*.

§ II. *Nuove ricerche morfologiche ecc.* — Nella Nota preliminare del 1904 descrivevamo nella *Joenia* e nella *Mesojoenia* col nome di batacchio un organello, sul cui significato allora non ci pronunciavamo chiaramente. Oggi sono d'avviso che il batacchio si possa paragonare a un blefaroplasto. Esso è già doppio nel periodo di riposo, ed è tra questi due batacchi che appare il nuovo fuso, il quale perciò si sviluppa fuori ed a una certa distanza dal nucleo, e soltanto poco più tardi viene a trovarsi poggiato nel suo tratto di mezzo in una depressione di questo.

L'or detto batacchio è un ispessimento d'aspetto cuticolare, che talvolta evidentemente si mostra appiattito, ed ha un picciuolo più o meno pronunciato. Precisamente il fuso compare tra le parti distali dei batacchi (¹), i quali, vanno allontanandosi l'uno dall'altro mano mano che il fuso s'allunga.

Alla sua estremità prossimale il batacchio si continua da una parte con quell'organello, che io ho denominato regolo e a cui si attaccano i due collari; dall'altra con un altro organello complicato, che per brevità denomino sospensorio. Sospensorio e regolo disegnano grossolanamente la figura di campana, o, se si vuole di arco, dalla cui sommità pende il batacchio.

All'estremo prossimale del batacchio fa capo anche quell'organello che nella precedente Nota preliminare ho denominato nastrino, ed ora preferisco denominare nastrino a lettera esse.

Il regolo è in avanti sdoppiato ad angolo acuto in due striscioline; di esse una va appunto al batacchio e l'altra al margine della laminetta basale dei flagelli. Queste due striscioline all'indietro sono fuse assieme, in modo che non posso dire se i due collari siano rispettivamente la continuazione di ciascuna di esse.

Il sospensorio è molto complicato e difficilissimamente rilevabile in totalità sopra un solo individuo; certo è che si tratta di una striscia strettissima, che origina e finisce all'estremità prossimale del batacchio, descrivendo un'ansa e che con questa estremità si continua senza interruzione, come pure colla strisciolina suddetta del regolo, che va al batacchio. Un'altra parte del sospensorio si perde tra il nucleo e il bastoncello assile (concavità del mestolo nella *Joenia*).

(¹) Lascio incerto se il fuso sia una centrodemosi: talvolta mi parve di vederlo formarsi in un piano vicinissimo ma differente di quello in cui si trovano i batacchi.

Il nastrino ad esse, così detto dal suo ordinario modo di presentarsi, appare in continuazione con la lamina (vedi la precedente Nota preliminare) in vicinanza all'estremità prossimale del batacchio, dalla quale appunto anch'esso si diparte.

La laminetta basale dei flagelli presenta fittissimi corpuscoli basali disposti in uno strato. Ritengo che questa laminetta formi il limite interno dello strato alveolare e che da essa si dipartano i flagelli, che percorrerebbero questo strato alveolare in corrispondenza agli spigoli degli alveoli per trapassare poi la pellicola e diventare liberi. Osservando lo strato in discorso, oltre ad una striatura per il lungo, si rileva anche una striatura trasversale, meno spiccata; credo che i flagelli sorgano dai punti d'incrocio delle due linee corrispondenti alla striatura.

Aggiungerò qui che nella *Trichonympha* questa striatura è in tre direzioni (almeno in una parte), una longitudinale molto più spiccata a cui corrispondono linee sporgenti, e le altre due oblique in senso inverso l'una all'altra; i flagelli nascerebbero ai punti d'incontro delle tre linee corrispondenti alla striatura. Del resto esiste anche nella *Trichonympha* una laminetta basale come quella della *Joenia* e della *Mesojoenia*.

Il significato di una parte degli organelli di cui ho fin qui parlato, come del pari quello del bastoncello assile, viene, a mio avviso, alquanto illuminato dallo studio del loro sviluppo durante il processo di divisione dei protozoi in discorso. Purtroppo i primissimi stadî sono difficilissimi ad osservarsi. Come ho detto, nella *Joenia* la zona flagellifera trova fino ad un certo punto riscontro per la sua disposizione nel nostro cuoio capelluto; denominerò perciò dorsale la faccia, a cui corrisponde la zona flagellifera, e ventrale quella opposta ⁽¹⁾.

La parte che abbiamo paragonata al cuoio capelluto sulla faccia ventrale delimita un'area sfornita di flagelli che sembra appiccicaticcia; essa va restringendosi dall'indietro all'avanti; all'estremità anteriore, che è appunto la parte più ristretta lasciata libera dai flagelli, si iniziano, a mio avviso, le nuove aree flagellifere coi flagelli dapprima corti e poi man mano allungantisi (vibrano già al loro primo apparire). Sembra spesse volte che l'area flagellifera sia per parecchio tempo unica, ma mi è accaduto di veder con sicurezza che essa era invece già doppia, quando il fuso era ancora molto corto; esistevano in questo caso due aree lunghe e strette, che per la loro situazione, all'esame *in toto* potevano benissimo dare l'apparenza di un'area unica. In ciascun area fin da principio rilevasi la laminetta basale coi ca-

(1) Adottando questa nomenclatura artificiosa (dico artificiosa perchè in realtà non c'è ragione di chiamare ventrale o dorsale piuttosto l'una che l'altra faccia), la gobba del mestolo viene a corrispondere a destra e il regolo a sinistra. L'animale è evidentemente asimmetrico. Asimmetrica è anche la *Mesojoenia*.

ratteri definitivi sopraddeiti: essa va man mano estendendosi fino a raggiungere la grandezza definitiva. Un batacchio tocca col suo estremo prossimale un'area e l'altro l'altra; il punto di contatto è sempre al margine dell'area; quivi batacchio e area sono intimamente saldati. Si può dire che tra i corpuscoli basali dei flagelli e il fuso s'intercala il batacchio. Dall'estremo prossimale di ciascun batacchio si dipartono il regolo e il nastrino ad esse: il regolo parallelo e contiguo all'area flagellifera. Il nastrino ad esse è in continuazione con due altri organelli: la già nominata lamina e la guaina che qui nomino per la prima volta.

Precisare la disposizione e la formazione di questi tre organelli, che, s'intende, si ripetono per ciascun batacchio, è molto arduo. Io mi sono persuaso che essi si sviluppino tutti da un unico accenno, che viene a trovarsi tra gli estremi prossimali dei due batacchi. Certo è che durante il processo di divisione alle volte si vede un unico organello, che sembra rappresentare tutte e due le coppie dei tre organelli. Questi altre volte, in stadi più avanzati, si veggono ben distinti, ma continui l'uno coll'altro, i tre d'uno stesso lato, cioè, corrispondenti ad un medesimo batacchio; talvolta anche la estremità distale (punta) della guaina d'un lato è continua con quella dell'altro. Quel che molto importa, si è che la guaina viene ad occupare il posto dove si svilupperà il bastoncello assile. A questo riguardo debbo in base a molte osservazioni fatte a fresco e a molti preparati meglio conservati, modificare alquanto ciò che si legge nella precedente Nota preliminare. Io ho potuto osservare che gran parte del bastoncello assile si forma dentro la suddetta guaina, che durante il processo di divisione si presenta ripiena di una sostanza dapprima apparentemente omogenea.

Inclinerei a credere che il fuso formi soltanto la parte posteriore del bastoncello assile nella *Joenia* e che nella *Mesojoenia* si conservi per tutta la lunghezza del bastoncello assile. Il fuso col progredire del processo di divisione della *Joenia* e della *Mesojoenia* va allontanandosi dal batacchio o, forse più esattamente, va riassorbendosi a cominciare dal batacchio.

A mio avviso, il bastoncello assile anche negli altri Flagellati non viene formato totalmente dal fuso, che è molto più sottile del bastoncello suddetto e forse anche più corto, almeno in molti casi.

Tornando alle forme da me studiate, da quanto ho detto, risulta che fin dal suo primo apparire il nastrino ad esse è in rapporto di continuità col batacchio e anche colla lamina e colla guaina dentro cui formasi in gran parte il bastoncello assile.

Possiamo perciò ritenere che questi organelli siano *ab initio* collegati direttamente o indirettamente col batacchio; con questo si continuano, come ho già detto, pure *ab initio*, regolo e sospensorio. Siccome nello sviluppo il batacchio (almeno da un lato) preesiste a tutti i nominati organelli, così è naturale di supporre che essi siansi differenziati diretta-

mente dal batacchio e in continuazione con questo, molto più che due di essi, il regolo e il sospensorio, sono formati dalla stessa sostanza, densa e d'aspetto cuticolare. Gli altri (nastrino, lamina e guaina) presentano tanti granuli, sul cui significato non mi pronuncio; noto soltanto che si conservano sui preparati e si colorano intensamente coll'ematossilina di Heidenhain.

Io sono tentato di riunire assieme il batacchio colle appendici che denomino regolo, collare e sospensorio sotto il nome comprensivo di *sinblefaroplasto*. Inclino molto a riunirvi anche il nastrino ad esse, la lamina, la guaina e il bastoncello assile e perfino oserei associarvi i corpuscoli basali. Quali rapporti abbiano tutte queste parti col centrosoma e coll'apparato reticolare del Golgi, nello stato attuale delle nostre cognizioni, non si può stabilire.

Alcune altre particolarità trovano qui posto.

Nel bastoncello assile notansi strette lacune piene di liquido che lo percorrono per il lungo.

È facile assistere al rotare di questo bastoncello dentro il corpo della *Joenia*, rotando contemporaneamente nello stesso senso, quasi fossero da esso trascinati, anche il regolo, il collare, il nastrino ad esse, la lamina, il nucleo e la zona flagellifera. Non di raro la parte anteriore si torce insieme cogli or menzionati organelli sulla parte posteriore del bastoncello, che dimostra così un non piccolo grado di elasticità.

Sospensorio, regolo, collari, nastrino ad esse, lamina a guaina sono esclusivi delle *Joenie* e delle *Mesojoenie*? Io, fin dal 1904, ho ritenuto che si dovesse trattare di organelli molto diffusi negli altri Flagellati parassiti e che fossero fin qui sfuggiti per la difficoltà di metterli in evidenza nelle forme ordinarie, che sono per lo più molto piccole. Nel frattempo ho dimostrato l'esistenza di un organello paragonabile al collare anche in un piccolo flagellato parassita del *Calotermes flavicollis* (avente un ciuffetto di 4 (?) flagelli e un flagello più grosso rivolto all'indietro). Janicki lo ha ricercato e dimostrato nel mio laboratorio in parecchi altri casi e ha denominato il collare corpo parabasale per evitare qualunque confusione col collare dei Coanoflagellati. Ma in proposito uscirà quanto prima una di lui Nota preliminare, della quale naturalmente io ho già preso cognizione.

Nella famiglia delle *Calonymphidae* si riscontrano dei fili assili lunghi, che ricordano da vicino i bastoncelli assili. È verosimile che siano ad essi omologhi.

Nella famiglia delle *Dinenymphidae* esiste, come ho già detto, una benderella parassile contrattile. Essa si forma nel processo di divisione ad un estremo del fuso, collegata con questo per mezzo di un corpuscolo (talvolta di un filuzzo?) che la precede nello sviluppo e devesi denominare centrosoma. (S' intende che anche all'altro estremo del fuso corrisponde un

centrosoma e si forma un'altra benderella). Dal centrosoma, a quanto sembra si dipartono anche i flagelli.

L'omologia della benderella contrattile col bastoncello assile sembra dubbia.

Sul processo di divisione della *Joenia* devo aggiungere alcune notizie. Il momento e il modo in cui avviene il raddoppiamento del batacchio sono difficilmente determinabili: mi è accaduto di trovare già un paio di batacchi ad un estremo di un fuso ancora poco lungo, cioè molto prima della divisione del Flagellato (all'altro estremo se ne rilevava con sicurezza uno solo).

Nel processo di divisione è notevole che talvolta i due gomitoli, già alquanto scostati, appaiono riuniti da un filo cromatico, che si continua col filo di ciascun gomitolo; talvolta, invece di un filo connettente, se ne trovano due o tre. Certamente il filo non si divide per il lungo, benchè ad un certo momento possa sembrare che sia doppio.

La divisione dei nuclei può avvenire con molta differente quantità di cromatina, come dimostra la variabilità di lunghezza e di spessore del filo e della grossezza complessiva del gomitolo. Non è dunque soltanto la quantità di cromatina il fatto che determina, o permette la divisione.

I singoli gomitoli dei nuclei neoformati, prima che entrino nella fase di apparente riposo, sono evidentemente raccolti e si direbbero attaccati ciascuno a quel punto della membrana nucleare, al quale corrisponde il batacchio (blefaroplasto) ⁽¹⁾. Ritengo che tale rapporto non si perda mai del tutto.

Tutto concorre a far credere che nel periodo di apparente riposo il filo del gomitolo resti conservato, per quanto prolungamenti, ramificazioni secondarie, e probabilmente anche anastomosi, tendano a velarlo, facendo nascere l'immagine di un reticolo. Quei fenomeni, che accadono per i singoli cromosomi nei nuclei, che entrano in riposo, nel caso della *Joenia* e *Mesojoenia*, si verificano nel filo del gomitolo *in toto*. (Qualche volta questo filo presenta delle interruzioni che meriterebbero ulteriori ricerche). È importante notare che il passaggio dalla condizione di apparente reticolo a quella di gomitolo, in una piccola parte del nucleo, precede: quivi il filo del gomitolo è già bene evidente, quando il resto del nucleo ha ancora aspetto reticolare.

Voglio qui aggiungere che in un caso, osservando a fresco nella soluzione solita di cloruro di sodio e di albume, ho visto il filo del gomitolo muoversi dentro la membrana del nucleo come fosse un serpentello: purtroppo queste osservazioni stancano eccessivamente gli occhi e perciò le ho abbandonate.

Nota nel nucleo in riposo, un nucleolo, talvolta anche due e perfino tre; quando sono due, non è raro che appaiano riuniti da un ponte, che può sembrare una centrodemosi. Si tratta sempre di nucleoli plastinici. In certi

(¹) Questo stadio ricorda la nota fase di sinapsi.

casi, in cui ve n'era uno solo, ho potuto vedere che esso, nella divisione, passava in uno dei due nuovi nuclei.

Per altri particolari riguardanti il processo di divisione, rimando il lettore alla Nota preliminare del 1904. Aggiungerò soltanto che ho veduto spesso volte, al principio della divisione, staccarsi le foglioline ⁽¹⁾ dal collare, trasformarsi in pallottoline e venire successivamente riassorbite; che però vadano distrutti anche il filo, a cui stavano attaccate, e il regolo relativo, non ho potuto stabilirlo con sicurezza in nessun caso. Molte volte invece, nelle figure in divisione, un regolo mi parve più sviluppato dell'altro, il che mi fece ritenere che fosse quello antico passato ad uno dei nuovi individui.

Crederei perfino che in qualche caso le foglioline stesse non andassero distrutte e passassero esse pure col resto del collare e col regolo ad uno degli individui derivanti dalla divisione. Nell'altro individuo si formano certamente *de novo* regolo, collare e foglioline.

* * *

Di tutte le forme da me accennate nei Termitidi, una sola, come ho già detto, non assume legno. Essa presenta dei corpuscoli speciali sulla cui natura non ho fatto ricerche. Corpuscoli simili si trovano in gran quantità nella *Microhopalodina enflata*, quando sta attaccata alla parete dell'intestino.

Il legno negli altri Ipermastigini viene assunto dalla parte posteriore e precisamente da quella parte maggiore o minore che è tutta nuda, ovvero in parte nuda e in parte provvista di stereociglia (*Joenia* e *Mesojoenia*).

Non si assiste mai con sicurezza all'assunzione dell'alimento. La prova che questa avviene nelle suddette regioni [per importazione (*Nahrungsimport* delle Amebe) e molto probabilmente anche per movimenti ameboidi (*Nahrungumfliessung* delle Amebe)] risulta indirettamente dal fatto che non di rado lo stesso frammento di legno viene fagocitato da una parte da un individuo e dall'altra da un altro (alle volte da una *Mesojoenia* e da una *Joenia*, ovvero da una *Trichonympha agilis* e da una *Trichonympha minor*), e perfino da tre e più individui. Questi individui, che digeriscono dunque uno stesso boccone, vengono così a toccarsi per un tratto circolare o quasi, più o meno esteso: nel mezzo di ciascuno di questi tratti vedesi approfondata una parte del frammento; questo perciò viene digerito contemporaneamente da vari individui.

Nei punti di contatto degli individui, se c'erano stereociglia, scompaiono e si forma, per lo più, anche dove non esistevano, come una sorta d'ingragnaggio a denti poco segnati (introflessioni di un individuo e corrispondenti estroflessioni dell'altro). Talvolta in corrispondenza al punto dov'è penetrato il frammento legnoso, o il pelo vegetale, un individuo presenta un lobo, che

(1) La sezione trasversale di una fogliolina è subtondeggiante e un tratto del contorno si suole comportare come il filo, a cui sta attaccata.

penetra in una infossatura dell'altro. Là dove avviene la digestione appare una sostanza particolare ialina, che meriterebbe uno studio ulteriore.

Questi fenomeni possono a tutta prima sembrare di natura plasmogamica, il che si può certamente escludere, perchè anche individui di diverso genere possono, come ho detto, trovarsi associati.

Comes, dopo aver riferita la mia osservazione che l'assunzione dell'alimento avviene come nelle amebe in corrispondenza alla parte del corpo non fornita di flagelli, ritiene che l'ultima parola sull'argomento non sia stata ancora detta, non potendosi escludere del tutto che anche una vera e propria nutrizione possa aver luogo dal polo anteriore od orale dell'animale « dove esiste infatti una specie di imbuto faringeo, che presenta continui, vistosi e rapidi movimenti di invaginazione e di estroflessione, in ciò coadiuvato dalle circostanti ciglia flagelliformi ». « Le nostre ricerche in proposito non approdano a nulla » — si affretta ad aggiungere il Comes —; ed è ben naturale perchè quella specie di imbuto faringeo, se così osiamo denominarlo, è chiuso da doppia porta. Se Comes si fosse reso conto esatto della struttura della estremità anteriore degli Ipermastigini da lui osservati, non avrebbe certo azzardato la sua ipotesi. Si tratta, invece che di un citostoma, di una sorta di punta, o cuneo elastico, che serve forse all'animale per aprirsi la strada e forse anche come ventosa.

La zona granulosa davanti al nucleo della *Trichonympha agilis* funzionerebbe da fegato, secondo Comes. Io voglio mettere in rilievo che i granuli si conservano nei preparati fatti coi più differenti metodi e non sono certamente di glicogeno. Che però nella massa granulosa si contenga del glicogeno, o qualcosa di simile, non lo nego; osservo tuttavia che la reazione bruno acagiù non si trova localizzata davanti al nucleo, ma si estende a tutto il corpo nella affine *Triconympha minor*, in cui non è distinta la suddetta zona granulosa. La stessa reazione dà spesso volte il bastoncino assile delle Joenie. Mi affretto a soggiungere che per pronunciarsi definitivamente sulla natura della sostanza che si assume il suddetto colore e sul suo significato occorrono ben altre ricerche di quelle fatte fin ora, molto più che anche il glicogeno non è esclusivo del fegato. La reazione riferita dal Comes aveva rilevata anch'io già da molti anni (allora si usava molto la soluzione iododurata per lo studio dei Protozoi), ma non avevo osato parlarne per non entrare in un campo nel quale non mi sentivo e non mi sento competente.

Un episodio singolare del processo di nutrizione dei Termitidi ho rilevato studiando le Joenie. Nelle Joenie spesso volte si trova dietro al nucleo e al collare una zona finamente granulosa che nella Nota preliminare ho interpretato come zona cromidiale. Uno studio ulteriore di questa zona si imponeva e venne da me intrapreso con grande cura, ma pur troppo con molto scarso profitto. È risultato però ben sicuro un fatto. Se noi nutriamo le Calotermiti con polvere di carminio per quarantotto ore, dapprima nella

parte del corpo posteriore alla così detta zona cromidiale, compaiono molti granelli fini di carminio e vacuoli digestivi arrossati da carminio disciolto: gli uni e gli altri mancano invece in corrispondenza alla così detta zona cromidiale. Qualche giorno più tardi, i granelli di carminio si riscontrano in questa zona numerosi; mentre nella parte del corpo ad essa posteriore, il carminio è in gran parte scomparso. Nella cosiddetta zona cromidiale vengono a raccogliersi seguendo presso a poco la strada che devono avere percorso i granuli di carminio, anche i batteri fagocitati dal Protozoo. Che cosa significhino questi fatti è difficile intenderlo; che nella zona in discorso si raccolgano le sostanze fecali, sembra improbabile perchè di rado essa presenta residui legnosi e perchè occupa la parte periassile senza arrivare alla periferia del corpo. Se si trattasse di Metazoi, sarebbe ovvio di pensare ad un organo fagocitario.

Il più singolare è che le *Joenie* e *Mesojoenie* che si sono pasciute di carminio, muoiono tutte.

La zona così detta cromidiale è in generale caratterizzata dalla presenza di granuli fini e numerosi, tondeggianti o a bastoncino. Essi si conservano anche nelle forme in riduzione per effetto del digiuno (V. più sotto).

Questa così detta zona cromidiale, è quasi sempre distinta nella *Joenia*; mentre invece appare soltanto eccezionalmente nella *Mesojoenia*.

§ III. *Ciclo evolutivo*. — Questo studio è molto più difficile di quanto potrebbe sembrare a tutta prima.

Comincio colla *Joenia* e *Mesojoenia*, alle quali ho dedicato un tempo lunghissimo. Esse si trovano facilmente in via di divisione, se si aprono Calotermi al momento o appena dopo qualche ora che sono stati tolti dal nido intatto. Quando il nido è stato scombussolato, se si ritarda l'esame, difficilmente si trova una figura di divisione prima che la colonia sia rientrata in assoluta calma, il che richiede, spesse volte, qualche giorno. Le mie ricerche sono state così numerose, estese e prolungate che non esito a ritenere che tutto il ciclo evolutivo delle forme in discorso si riduce al processo di divisione in due, molto eccezionalmente in tre, in quattro, o più individui. L'infezione da individuo ad individuo deve avvenire direttamente con la feccia. Ricordo che, come abbiamo dimostrato da tanti anni, i Termitidi amano molto di nutrirsi con la feccia dei loro compagni, che raccolgono direttamente dall'ano, provocandone artificialmente l'uscita. Prima di arrivare all'intestino posteriore del *Calotermes* gran parte del corpo (quella dietro alla zona così detta cromidiale, contenente l'alimento in via di digestione) va perduta tanto nella *Joenia* quanto nella *Mesojoenia*.

Un fenomeno simile verificasi quando il Calotermite, appressandosi alla muta, cessa di nutrirsi; avvengono allora riduzioni anche nella parte anteriore del corpo, così nelle foglioline del collare, che possono perfino scomparire ecc.

Anche queste forme, evidentemente subenti gli effetti del digiuno, devono poter reintegrarsi, se ingoiate, prima che l'alterazione abbia raggiunto certi limiti, da qualche individuo della colonia. Aggiungo che nel Calotermite prossimo alla muta, il numero degli individui dei generi in discorso diminuisce considerevolmente e nella gran maggioranza dei casi cessa il fenomeno della divisione, come dimostra il fatto che ho trovato soltanto un paio di volte una forma ridotta in via di divisione. Per quanto ricordo, i Termitidi dopo la muta non presentano mai alcun protozoo, eccezion fatta dell'ultima conducente all'insetto perfetto, nel quale passa sempre una quantità maggiore o minore dei vari ospiti, s'intende più o meno ridotti (¹).

Io escludo esplicitamente per la *Joenia* e per la *Mesojoenia*, lo ripeto, l'esistenza di qualunque processo di riduzione nucleare in senso stretto e di fecondazione; tengasi però presente che non mancano apparenze, che potrebbero indurre in inganno, così l'ingrandimento enorme del nucleo per la presenza di un parassita e l'esistenza di un parassita (forse ulteriore stadio di quello del nucleo) in mezzo al protoplasma, in qualche caso fornito di una singolarissima appendice di natura incerta. Escludo ogni processo d'incistamento sia per la *Joenia*, sia per la *Mesojoenia*: probabilmente la soppressione dell'incistamento e fors'anche quella della fecondazione sono rapportabili al costume or ricordato dei Termiti di mangiar la feccia dei propri compagni all'atto della emissione.

Riassumo ora il ciclo della *Microrhopalodina enflata*. Una forma flagellata con un sol nucleo e un solo blefaroplasto si fissa alla parete dell'intestino perdendo i flagelli e a poco a poco ingrandisce enormemente, assumendo la figura tipica di fiasco fissato con la estremità libera del collo (prontamente si attaccano al fiasco una gran quantità di batteri). Il blefaroplasto e il nucleo si moltiplicano ripetutamente. Si hanno pertanto più o meno numerosi nuclei che si trovano a grandissima preferenza, quando non esclusivamente, alla parte del fiasco donde dipartesi il collo. Tanti filamenti assili vanno dall'estremità del collo, fissata all'intestino, fino ai nuclei; ogni filamento assile è in rapporto con un nucleo: molte volte si vede che lo sorpassa e va a perdersi verso il fondo del fiasco. Queste forme si nutrono di solidi (legno) che vengono assunti dalla parte allargata del fiasco. Quivi compaiono corpuscoli tondeggianti, più o meno abbondanti, più o meno grossi dei nuclei e che sembrano materiale di riserva (non grasso). Talvolta il legno manca anche totalmente nel corpo di questo Protozoo.

(¹) La cuticula dell'intestino posteriore si elimina in questo caso qualche tempo dopo la muta, cioè dopo che l'alato è diventato nero (ciò abbiamo osservato nel *Termes lucifugus*). Questa cuticula, prima di essere eliminata, presenta delle interruzioni che permettono il passaggio dei protozoi: molti di questi però muoiono e vengono eliminati con la cuticula.

All'epoca della muta del Calotermite le forme a fiasco diventano libere; in questo stadio il collo è scomparso del tutto o quasi, e con esso la parte corrispondente dei fili assili, e manca qualunque traccia di granuli e di legno: invece in corrispondenza a ciascun nucleo, dalla parte del fiasco donde sor-geva il collo si dipartono alcuni flagelli: perciò queste forme libere si muovono tenendo anteriormente la parte alla quale corrispondeva il collo. Ho tutte le ragioni di ritenere che ogni nucleo con i rispettivi flagelli, il rispettivo filamento assile e un po' di protoplasma diventi libero (conitomia) e formi quel piccolo flagellato che dà origine ad un nuovo fiasco.

Sorprendere in via di divisione le forme ospitate dal *Termes lucifugus* è molto malagevole.

Io credo che il ciclo della *Dinenympha* risulti di un primo periodo di vita libera e di un secondo periodo di vita fissa alla parete dell'intestino per mezzo di un picciuolo, formatosi indipendentemente dalla benderella subassile. In questo secondo periodo la *Dinenympha* ingrandisce molto; il suo nucleo dall'estremo anteriore si scosta verso la parte di mezzo del corpo (di spesso si trova che esso, benchè molto abbassato, presenta ancora un sottile e lungo prolungamento che va all'estremo anteriore). Ad un certo momento il protozoo si distacca dalla parete intestinale, diventa tondeggiante, i nuclei si moltiplicano (io ne ho trovati due, tre, quattro): credo che ciò preluda ad una conitomia che io però non ho potuto osservare.

La distinzione sessuale ammessa dal Comes per me non è neppure lontanamente dimostrata, così pure non lo è l'omologia dell'anello centrosomatico degli spermî con quello che egli chiama anello terminale, non derivando questo certamente dal centrosoma. Una punta simile a quella che ha tanto colpito Comes, si riscontra in molti altri flagellati forniti di bastoncino assile.

§ IV. *Utilità dei protozoi ospiti per i loro osti?* — Comes e Buscaglioni hanno ripresa la mia ipotesi che i protozoi dei Termitidi siano necessari ai loro osti. Veramente questi autori ritengono che io le abbia tolto peso asserendo che i Calotermite devono certamente digerire il celluloso o la lignina, od entrambe queste sostanze. Se fosse così, io mi sarei contraddetto; ma ciò, a mio credere, non è sostenibile, ove non si voglia fare una questione di parole: infatti, tutti dicono e scrivono che il bue digerisce l'erba, e susciterebbe l'ilarità chi lo negasse, nonostante che nel processo di digestione questo venga molto coadiuvato dai batteri intestinali. Se così si usava e si usa dire del bue, non so perchè non si possa dire altrettanto dei Termitidi, molto più che la necessità della presenza dei Protozoi non è dimostrata e d'altronde molti altri insetti xilofagi non hanno bisogno di intermediari per digerire il legno, il che deve renderci guardinghi nel giudicare il caso dei Termitidi.

La ipotesi che io ho data come possibile, è stata poi veramente trasformata in realtà da Comes e Buscalioni? A me non sembra: anch'io avevo tentato reazioni in parte simili a quelle usate da Comes, consigliato io pure dal botanico Baccarini, allora mio collega a Catania; ma non osai indurne alcuna conclusione definitiva, soprattutto perchè notoriamente passa sempre nelle fecce molto alimento intatto o quasi (in generale gli animali assumono una quantità di cibo molto maggiore di quella che possono usufruire) e se questo, prima di venire eliminato è usufruito da parassiti, non ne viene di conseguenza che l'oste non possa vivere senza il loro aiuto. Per dimostrare questa tesi occorrono lunghe e difficili ricerche fisiologiche non solo sui Protozoi, ma anche su tutto l'intestino dei Termitidi, quali non ho fatto io, ma neppur Comes e Buscalioni, se si eccettuano alcuni parziali tentativi.

Per mio conto in questi ultimi anni ho cercato di decidere la questione in altro modo: se si tengono ad una temperatura di circa 35° C. scatolette contenenti legno pieno di *Calotermes*, i Protozoi muoiono, talvolta tutti, più spesso restano in vita soltanto le forme piccole; si hanno così delle colonie di *Calotermes* senza *Joenia* e *Mesojoenia*, e talvolta con molti individui anche del tutto privi di Protozoi. Io le tengo in vita prospera da parecchi mesi; perciò ritengo che i *Calotermes* possano digerire il legno anche senza gli speciali Protozoi (*Joenia* e *Mesojoenia*).

Come ho già pubblicato altra volta, non sono mai riuscito a tener vivi i *Termes lucifugus* in recipienti molto piccoli (tubetti o vasetti), in cui vivono benissimo i *Calotermes*. Prima dei *Termes* muoiono le Triconinfe; la morte di queste è preannunziata dalla mancanza di legno nel loro corpo. Tale scomparsa delle Triconinfe è stata osservata anche da Comes e da Buscalioni, che l'hanno attribuita a difetto di umidità. Essa accade anche tenendo i *Termes* in ambiente opportunamente umido, il che sembra contraddire l'idea dei suddetti autori. Tutto mi conduce a credere che il fenomeno sia molto più complicato: certo è che, dentro frammenti di legno anche non piccoli, i *Termes* in un tempo breve muoiono tutti, dopo un periodo di digiuno più o meno assoluto. Forse in conseguenza di questo digiuno dei loro osti, le Triconinfe si presentano presto senza legno, quando le altre forme ne contengono ancora una piccola quantità: perciò quelle morrebbero di fame prima di queste. Ma sull'argomento occorrono ulteriori osservazioni.

Matematica. — *Sulla dimostrazione elementare del teorema di Hurwitz.* Nota del dott. L. ORLANDO, presentata dal Corrispondente G. LAURICELLA.

In una precedente Nota, che fu presentata nell'ottobre 1910 a questa illustre Accademia, io dimostrai per via elementare il teorema di Hurwitz, relativo alle parti reali delle radici di un'equazione algebrica. Mi sia permesso ritornare su tale dimostrazione, per precisarne alcuni punti.

Sia

$$(1) \quad f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n$$

un polinomio di grado n nella variabile x . Noi supponiamo che sia $a_0 = 1$, e che gli altri coefficienti siano numeri reali positivi. Formiamo il determinante

$$(2) \quad D_{n-1} = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & 0 & . & . & . & 0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 & . & . & . & 0 & 0 \\ a_5 & a_4 & a_3 & . & . & . & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & a_{n-2} & a_{n-3} \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & a_n & a_{n-1} \end{vmatrix},$$

e chiamiamo genericamente D_v il determinante ottenuto dagli elementi comuni alle prime v linee ed alle prime v colonne.

Il teorema dice: condizione necessaria e sufficiente affinchè $f(x) = 0$ abbia soltanto negative le parti reali delle sue eventuali radici complesse è che sia positivo ogni elemento della catena D_1, D_2, \dots, D_{n-1} .

Il principale artificio della dimostrazione era quello di stabilire le due formule

$$(3) \quad D_{v-1} \Delta_{v+1} = \Delta_{v-1} D_{v+1} + r D_v \Delta_v,$$

$$(4) \quad \Delta_{v-1} \Theta_{v+1} = \Theta_{v-1} \Delta_{v+1} + r' \Delta_v \Theta_v.$$

le quali furono chiaramente e semplicemente stabilite.

Facilmente si stabilì anche la formula

$$(5) \quad D_{n-1} = (r_1 + r_2)(r_1 + r_3) \dots (r_1 + r_n) \dots (r_{n-1} + r_n),$$

che ci è utile richiamare.

Non altrettanto precise erano le altre considerazioni. Fine molto modesto del presente lavoro è quello di presentare più chiaramente la dimostrazione, che mancherebbe al suo scopo se si prestasse a critiche, sia pure facilmente riparabili.

Consideriamo il rapporto $\frac{\Delta_2}{\Delta_1}$. Noi possiamo scrivere

$$\frac{\Delta_2}{\Delta_1} = \frac{(a_1 + a_0 r)(a_2 + a_1 r) - a_0(a_3 + a_2 r)}{a_1 + a_0 r} = a_2 + a_1 r - \frac{a_0 a_3 + a_0 a_2 r}{a_1 + a_0 r} =$$

$$a_2 + a_1 r - \frac{a_1 a_2 + a_0 a_2 r}{a_1 + a_0 r} + \frac{a_1 a_2 - a_0 a_3}{a_1 + a_0 r} = a_1 r + \frac{D_2}{a_1 + a_0 r}.$$

Supponendo positivo D_2 , e positiva la parte reale di r , ne viene di conseguenza che è positiva la parte reale del rapporto $\frac{\Delta_2}{\Delta_1}$ (è quasi superfluo rammentare che il segno della parte reale del numero complesso $\frac{1}{x + iy}$ è il segno di x).

Ammettiamo che fino a $k = v - 1$ si sia verificato che il rapporto $\frac{\Delta_{k+1}}{\Delta_k}$ è un numero con parte reale positiva (è chiaro, da ciò, che Δ_v è diverso da zero). Scrivendo la (3) come segue:

$$(6) \quad D_{v-1} \frac{\Delta_{v+1}}{\Delta_v} = D_{v+1} \frac{\Delta_{v-1}}{\Delta_v} + r D_v,$$

e supponendo i D positivi, ne viene, senz'altro, che positiva risulta la parte reale di $\frac{\Delta_{v+1}}{\Delta_v}$. Il criterio d'induzione stabilisce, dunque, che tali rapporti hanno tutti la parte reale positiva. E allora, scrivendo la (4) in quest'altro modo:

$$(7) \quad \frac{\Delta_{v-1}}{\Delta_v} \Theta_{v+1} = \Theta_{v-1} \frac{\Delta_{v+1}}{\Delta_v} + r' \Theta_v,$$

e, supponendo Θ_{v-1} e Θ_v positivi, ne otteniamo che la parte reale del secondo membro dev'essere positiva, dunque Θ_{v+1} dev'essere una grandezza (reale) positiva. Intanto è

$$\Theta_1 = a_1 + k a_0 > 0, \quad \Theta_2 = D_2 + k a_1^2 + k^2 a_0 a_1 + k l a_0 > D_2 > 0;$$

dunque si può applicare il criterio d'induzione, per essere certi che dal segno positivo dei D , relativi al polinomio $f(x)$ si deduce il segno positivo dei corrispondenti Θ , relativi al polinomio $\psi(x) = f(x)(x + r)(x + r') = f(x)(x^2 + kx + l)$. Ma tutto ciò risulta subordinato alla validità della

(6) e della (7): fino a quale r possono ritenersi valide tali formule? Se consideriamo anche questi due determinanti:

$$D_n = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & . & . & . & 0 & 0 \\ a_3 & a_2 & . & . & . & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & . & . & . & a_{n-1} & a_{n-2} \\ 0 & 0 & . & . & . & 0 & a_n \end{vmatrix},$$

$$\Delta_n = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & . & . & . & 0 & 0 & 0 \\ a_3 & a_2 & . & . & . & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & . & . & . & a_{n-1} & a_{n-2} & a_{n-3} \\ 0 & 0 & . & . & . & 0 & a_n & a_{n-1} \\ \pm r^n & \mp r^{n-1} & . & . & . & r^2 & -r & 1 \end{vmatrix}.$$

e procediamo anche su questi per ottenere le due formule (3), (4); allora la validità delle dette formule potrà estendersi fino a $r = n - 1$. Con ciò giungeremo a considerare anche Θ_n . Ma il polinomio $\psi(x)$, che è di grado $n + 2$ ha anche il Θ_{n+1} , analogo al D_{n-1} del polinomio $f(x)$. È appunto quest'analogia ciò che ci dispensa da una ulteriore estensione (possibilissima) della validità delle formule (3), (4); infatti, per Θ_{n+1} vale una formula analoga alla (5), e si vede subito che, supposte positive le parti reali di tutte le r , il Θ_{n+1} risulta senz'altro positivo.

Resta in tale modo stabilito che, se l'equazione ha soltanto negative le parti reali delle radici, allora la catena dei primi minori principali del relativo determinante è costituita di elementi positivi.

Vogliamo far ancora vedere che, viceversa, se i D sono tutti positivi, allora le parti reali delle radici saranno negative.

Supponiamo, per assurdo, che i D siano positivi e che $f(x) = 0$ abbia qualche coppia di radici complesse con parte reale non negativa (è inutile parlare delle radici reali, perchè, avendo i coefficienti positivi, non può averne che negative). La formula (5), dove D_{n-1} si ammette positivo, accusa che non potrà $f(x) = 0$ ammettere una sola coppia di radici con parte reale non negativa, ma dovrà averne almeno un paio di coppie con parte reale *positiva* (non nulla perchè s'annullerebbe D_{n-1}). Sia $\alpha + i\beta$, $\alpha - i\beta$ una di queste due coppie. Consideriamo i due polinomi

$$\varphi(x) = \frac{f'(x)}{(x - \alpha)^2 + \beta^2}, \quad \psi(x) = f(x) [(x + \alpha)^2 + \beta^2],$$

legati evidentemente da una relazione del tipo

$$\psi(x) = \varphi(x) (x^4 + \omega_1 x^2 + \omega_2).$$

Ora, se noi formiamo i determinanti (analoghi ai D) relativi a $\varphi(x)$, e poi, facendovi figurare i coefficienti b_0, b_1, \dots, b_{n-2} del polinomio $\varphi(x)$, scriviamo i Θ relativi a $\psi(x)$, noi vediamo subito che i determinanti relativi a $\varphi(x)$ coincidono coi Θ di ugual indice; ciò avviene perchè nel fattore $x^4 + \omega_1 x^2 + \omega_2$ figurano sole potenze pari di x . Per esempio, i due determinanti

$$\begin{vmatrix} b_1 & b_0 & 0 \\ b_3 & b_2 & b_1 \\ b_5 & b_4 & b_3 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} b_1 & b_0 & 0 \\ b_3 + \omega_1 b_1 & b_2 + \omega_1 b_0 & b_1 \\ b_5 + \omega_1 b_3 + \omega_2 b_1 & b_4 + \omega_1 b_2 + \omega_2 b_0 & b_3 + \omega_1 b_1 \end{vmatrix}$$

sono evidentemente uguali. Ma i D sono tutti positivi; ed i Θ , relativi al polinomio $\psi(x)$ ottenuto moltiplicando $f(x)$ per un trinomio $x^2 + kx + l$, del tipo dianzi considerato, debbono anch'essi risultare tutti positivi. Ma se noi ammettiamo il teorema di Hurwitz (evidentemente valido per i polinomi di secondo grado) fino al grado $n - 1$, noi vediamo che $\varphi(x) = 0$ di grado più basso di n , avendo ancora qualche coppia di radici con parte reale positiva, non potrà avere positivi tutti i suoi determinanti; ma questi coincidono coi primi $n - 3$ fra i Θ , dunque i Θ non potranno essere tutti positivi.

Si cade dunque nell'assurdo negando il teorema di Hurwitz.

Nel precedente lavoro, io non considerava i rapporti $\frac{\Delta_{v+1}}{\Delta_v}$; senza tale considerazione, era abusivo dedurre il segno positivo dei Θ da quello dei D. Il procedimento appoggiato sulle formule (6), (7) ripara, invece, questa omissione, che era da ripararsi.

Matematica. — *Sul calcolo del nucleo dell'equazione risolvibile per una data equazione integrale.* Nota del dott. G. C. EVANS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Rotazione in un campo d'un disco metallico percorso da una corrente elettrica radiale.* Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Socio BLASERNA.

1. In una serie di Note antecedenti ⁽¹⁾ ho riferito sulle proprietà elettromagnetiche anormali d'un disco metallico percorso da una corrente elettrica o termica radiale e disposto in un campo. Per effetto della deviazione subita dagli elettroni in movimento, questo si compie lungo una spirale anzichè lungo il raggio, e perciò il disco si comporta come una speciale lamina magnetica, equivale cioè a un sistema di correnti circolari la cui intensità è inversamente proporzionale alla distanza del centro. Come effetto di questa equivalenza il disco acquista una energia nel campo, e quindi è sollecitato da una coppia qualora non sia ad esso normale. L'energia mutua e la coppia che ne è l'effetto hanno per caratteristica di dipendere dal quadrato dell'intensità del campo, e perciò non cambiano di segno alla inversione di questo. Ciò è ben naturale se si riflette che il senso di circuitazione degli elettroni nel disco, e quindi la polarità della lamina magnetica equivalente, s'inverte anch'essa quando il campo cambia di senso. Si ha in ciò un ottimo criterio per sceverare nelle azioni ottenute la parte dovuta alle imperfezioni meccaniche o fisiche dell'apparecchio.

Così nell'esperienza del disco di bismuto riscaldato con un fascio di luce al centro o alla periferia, possono prodursi delle vere correnti termoelettriche nella massa o per eterogeneità e anisotropie irregolari del bismuto, o per effetto della illuminazione non ben centrata, e della non perfetta uniformità del campo. Basta allora invertire il senso di questo e ristabilire il flusso radiale, con che s'inverte la coppia dovuta alle azioni elettromagnetiche ordinarie o di prima specie, mentre resta invariata l'azione di seconda specie della quale ci stiamo occupando. La nuova rotazione del disco avrà in generale un valore diverso, pur restando nello stesso senso; ma può anche cambiare di senso, qualora le azioni di prima specie siano più intense delle altre. Ciò avverrà specialmente quando il campo è debole; poichè, mentre le azioni di prima specie variano in ragione della intensità del campo, quelle di seconda specie variano col suo quadrato, e s'indeboliscono perciò più rapidamente quando il campo va facendosi sempre meno intenso.

2. Di queste azioni elettromagnetiche di seconda specie avevo messo in evidenza, nei lavori citati, l'azione induttiva su una bobina circondante il disco di bismuto percorso da corrente elettrica radiale, la forza e. m. radiale

(1) O. M. Corbino, Rend. Lincei; vol. XX, 1° sem., p. 342, 416, 424, 569; 1911.

destata nel disco alla creazione del campo, e la coppia dovuta al riscaldamento centrale o periferico. Dai risultati ottenuti si poteva prevedere che particolarmente rilevanti debbono essere le coppie create dalla corrente radiale elettrica; esse per un campo di 3000 unità, e un disco di 7 centimetri di diametro percorso radialmente dalla corrente di 10 ampere dovrebbero raggiungere il valore di circa un migliaio di dine-centimetro e perciò dell'ordine di grandezza di un grammo-centimetro.

Per quanto sulla effettiva esistenza dell'azione prevista non possa aversi alcun dubbio, il suo valore notevole dà un particolare interesse alla realizzazione dell'esperienza, poichè se ne può dedurre un metodo sensibile di misura della costante E del metallo, cioè della grandezza

$$E = ev_1 \frac{\sigma_1}{\sigma} - ev_2 \frac{\sigma_2}{\sigma}$$

che può chiamarsi il suo momento ionico differenziale.

Ma nella esecuzione si sono incontrate difficoltà non lievi. Occorreva invece rendere mobile tra le masse polari un sistema di due dischi di bismuto e di un altro metallo (destinato a raccogliere la corrente periferica inviata nel centro del primo) e fare in modo che per i fili adduttori della corrente, meccanicamente solidali col sistema dei dischi, fossero trascurabili le azioni elettromagnetiche di prima specie o amperiane. Inoltre dovendo disporre il sistema dei dischi a 45° dalle linee di forza, il loro movimento viene fortemente ostacolato dalle correnti di Foucault che esercitano proprio in quella posizione la massima azione di freno.

Infine il sistema mobile tra le masse polari subisce da parte del campo un'azione orientatrice dovuta alle proprietà magnetiche del materiale impiegato; e perciò la forza antagonista che si oppone alla cercata coppia elettromagnetica non è solo la torsione del filo cui il sistema è sospeso. Non potendo facilmente realizzare un sistema astatico per queste azioni magnetiche, ed essendo queste molto variabili nelle diverse posizioni del disco, le rotazioni elettromagnetiche vengono di molto ridotte, e il valore esatto della coppia non è facile a misurare.

3. Per rimuovere tutte queste difficoltà ho proceduto nel modo seguente. L'apparechio della fig. 1 descritto nella mia prima Nota venne modificato sostituendo alla scatoletta di rame su cui è fissato il disco di bismuto una scatola di zinco di spessore più piccolo; e inoltre il fondo posteriore della scatola e l'anello periferico furono tagliati lungo un raggio e una generatrice, per attenuare le correnti di Foucault, che costituiscono, come si è detto, un grave ostacolo al movimento del sistema. Il tubo t , col filo interno connesso al centro del disco, venne piegato fino a ricondurlo nel piano della scatola lungo una direzione passante pel centro di quella. Così tutta la sca-

tola poteva esser sospesa tra le masse polari; mentre in basso e a notevole distanza da questa i capi del tubo e del filo centrale, costituiti da due fili di platino, pescavano in due bicchierini contenenti mercurio pei quali si poteva mandare la corrente.

Le masse polari, del diametro di 10 centimetri, erano disposte a circa 5 centimetri di distanza, cosicchè la scatola del diametro di 7 centimetri poteva essere orientata fino a circa 40° dalle linee di forza. In queste condizioni il campo nel grande spazio tra le masse polari non poteva rendersi superiore a 3000 unità.

Malgrado le cure impiegate nella costruzione della scatola, non si riuscì a ottenere che fossero assolutamente nulle le azioni elettromagnetiche di tipo amperiano; le quali si rivelavano col fatto che la rotazione del disco prodotta dalla corrente non restava assolutamente invariata invertendo il senso del campo. Ho trovato utile per facilitare la compensazione dell'effetto di prima specie saldare un filo di rame tra due punti del tubo ripiegato, nella parte in cui esso è disposto nell'interferro; il filo era così percorso da una piccola derivazione della corrente totale, ed era quindi soggetto a una forza elettromagnetica; cosicchè dandogli per via di tentativi una forma opportuna, si poteva ottenere che la deviazione restasse sensibilmente invariata in direzione e in valore invertendo il senso del campo; prendendo la media degli effetti osservati col campo diretto nei due sensi, la residua azione di prima specie poteva eliminarsi tutto.

La forza orientatrice dovuta alle proprietà magnetiche del materiale impiegato, la quale era diversa nelle diverse posizioni della scatola, superava, pei campi intensi, quella dovuta al filo di sospensione, anche quando questo, era costituito da un filo di ottone di 0,13 mm. di diametro e circa 5 centimetri di lunghezza, che dava luogo a un momento di torsione di 4,3 dincentimetro per grado. In questo caso le due coppie orientatrici erano però molto prossime.

Per valutare la coppia dovuta alla corrente fu quindi necessario confrontare la deviazione osservata con quella prodotta da una misurabile rotazione dell'estremo superiore del filo. Questo fu tarato determinando la durata di oscillazione di un corpo a esso sospeso e di cui era noto il momento di inerzia.

4. Dal valore della coppia si passa facilmente a quello della costante E del metallo. Si ha infatti

$$M = W \sin 2\alpha = \frac{1}{4\pi} E I S H^2 \sin 2\alpha$$

in cui I è l'intensità della corrente, S la superficie del disco, H l'intensità del campo e α l'angolo formato dalla normale al disco con le linee di forza.

Così in una esperienza si ebbe $M = 7,8$ dine-centimetro per $I = 0,02$ (unità elettromagnetiche), $S = 38 \text{ cm}^2$; $H = 2400$ e $\alpha = 18^\circ$. Se ne deduce

$$E = 3,6 \times 10^{-5}$$

Per lo stesso disco e nel medesimo campo il valore di E fu anche determinato col metodo della forza elettromotrice radiale; i due risultati non esattamente concordanti, per ragioni che saranno esposte e discusse in una prossima Comunicazione. Ma si riconobbe, ad ogni modo, che mentre il metodo della coppia richiede maggiori precauzioni, esso è sempre molto più vantaggioso poichè l'effetto osservabile è d'un ordine di grandezza ben più rilevante. Così in un campo di sole 500 unità, con un filo di sospensione in ottone di 20 cm. di lunghezza e 0,13 mm. di diametro, alla corrente radiale di 1 ampère corrispondeva una rotazione del disco di circa 2 gradi. E poichè l'azione è proporzionale al quadrato del campo, non appare improbabile che si riesca a constatare e misurare la coppia anche con altri metalli, come il rame e l'argento, pei quali il valore di E dovrebbe essere da 100 a 200 volte minore.

Chimica. — *Il sistema binario Cu Br—K Br* ⁽¹⁾. Nota del dott. P. De CESARIS, presentata dal Socio PATERNÒ.

Facendo seguito ad una mia Nota precedente ⁽²⁾ sul comportamento termico delle miscele binarie di cloruro rameoso con i cloruri di potassio, di sodio e di argento, riferisco qui le ricerche compiute sul sistema binario Cu Br—K Br.

Per le esperienze mi sono servito di bromuro di potassio puro di Erba che ho ricristallizzato. Il bromuro rameoso l'ho preparato secondo Denigès, facendo bollire una soluzione di solfato di rame e di bromuro alcalino nelle dovute proporzioni insieme con ritagli di rame e versando poi la soluzione limpida e calda in una grande massa d'acqua fredda acidulata con acido acetico. Il prodotto della reazione veniva raccolto, lavato e seccato. Prima di adoperarlo naturalmente mi sono accertato della sua purezza con l'analisi. Il dispositivo sperimentale era lo stesso che ho indicato in precedenza.

Per punto di fusione di Cu Br ho trovato 478° ; Carnelley e Williams ⁽³⁾ hanno indicato 504° e Mönkemeyer ⁽⁴⁾ ha trovato recentemente 480° in accordo perfetto con il mio valore. Quest'ultimo autore ha trovato pure che il Cu Br a 384° subisce una trasformazione accompagnata da un discreto svi-

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XX [5], 1° sem. fasc. 8, 1911.

⁽²⁾ C. R., 108, 567, 1889.

⁽³⁾ Journ. Chem. Soc., 37, 125, 1880.

⁽⁴⁾ Neues Jahrb. f. Min. Beilageband, 22 1 1906.

luppo di calore, trasformazione che ho constatata anche io sulla curva di fusione alla stessa temperatura.

Il punto di fusione del bromuro di potassio è stato determinato varie volte. I diversi autori danno per temperatura di fusione valori oscillanti fra 730° e 750°. Io ho trovato 730° in buon accordo con Ramsay e Eumorfopoulos ⁽¹⁾ che hanno trovato 733°, e con Hüttner e Tammann ⁽²⁾ che hanno indicato 740° come punto di fusione.

I risultati delle esperienze sono riassunti nella seguente tabella:

| Perc. in peso di KBr | Temp. iniziale di cristall. | Temp. del 1° arresto | Tempi del 1° arresto in secondi | Temp. del 2° arresto | Tempi del 2° arresto in secondi |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 100 | 730° | — | — | — | — |
| 95 | 718 | 232° | 120" | 182° | 120" |
| 90 | 706 | 232 | 150 | 182 | 180 |
| 80 | 662 | 232 | 195 | 182 | 300 |
| 70 | 615 | 234 | 225 | 180 | 375 |
| 65 | 574 | 238 | 240 | 183 | 405 |
| 60 | 548 | 234 | 300 | 184 | 450 |
| 55 | 500 | 234 | 240 | 182 | 480 |
| 50 | 446 | 234 | 180 | 182 | 555 |
| 40 | 342 | 336 | 60 | 184 | 690 |
| 35 | 222 | — | — | 183 | 750 |
| 30 | 212 | — | — | 183 | 675 |
| 20 | 302 | — | — | 182 | 450 |
| 10 | 402 | — | — | 182 | 240 |
| 5 | 442 | — | — | 182 | 150 |

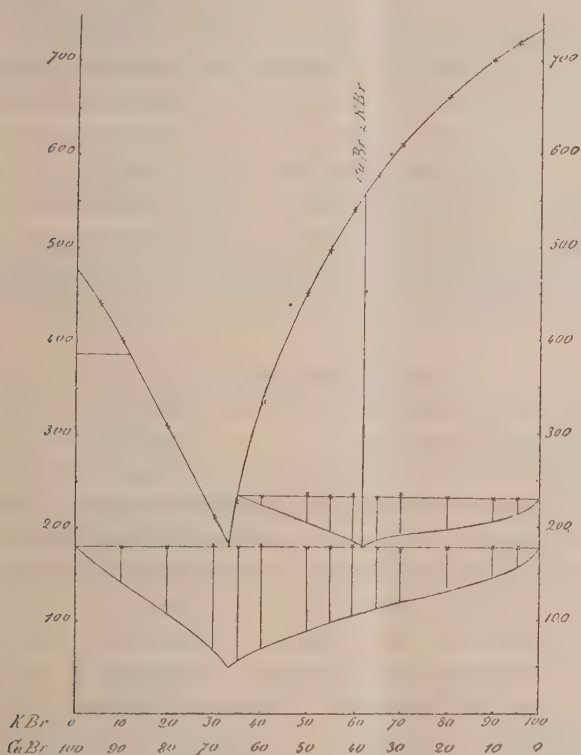
Con questi dati è stato costruito il diagramma di stato riprodotto nella figura della pagina seguente.

A partire da 730°, temperatura di fusione di KBr, il punto di fusione delle miscele di KBr e CuBr si va abbassando fino a 182° per poi tornare a risalire fino a 480°, punto di fusione di CuBr. Come si vede sono tracciate nel diagramma tre orizzontali: una prima a 384°, una seconda a 182° e una terza a 234°. La prima orizzontale a 384° corrisponde alla trasformazione che a questa temperatura subisce il CuBr. A temperature superiori a 384° il CuBr si separa in una forma e poi a 384° si trasforma nell'altra; a temperature inferiori invece esso si separa senz'altro nella seconda forma. L'orizzontale a 234° corrisponde alla reazione che a questa temperatura si compie tra massa fusa e fase solida depositasi in precedenza con formazione di un nuovo solido; l'altra a 182° invece corrisponde alla separazione eutettica di CuBr, più il solido che prende origine a 234°. La reazione che ha luogo a

(1) Phil. Mag., 41, 360 (1896).

(2) Zeit. Anorg. Chem., 43, 215 (1905).

234° non è però completa e perciò l'arresto eutettico a 182° che dovrebbe annullarsi in corrispondenza della composizione del composto che si forma a 234°, continua invece a verificarsi anche oltre e va ad annullarsi in corrispondenza del KBr. La composizione del composto risulta però chiara egualmente dalla durata degli arresti a 234°, durata che è massima per una miscela che contiene il 60 per cento di KBr. Perciò al composto che si origina a 234° compete la formula $\text{Cu Br}_2 \cdot 2 \text{K Br}$ per la quale si calcola un contenuto del 62,39 per cento di KBr.



Questo composto a cui Cu Br e K Br possono dar luogo corrisponde, come si vede, perfettamente al composto che comparisce nel diagramma di stato del sistema $\text{Cu Cl}-\text{K Cl}$; però mentre nel caso dei cloruri si conoscevano già sali doppi idratati di questo tipo, nel caso invece dei bromuri, per quel che è a mia conoscenza, questo è il primo sale doppio del bromuro rameoso con bromuro di potassio, di cui viene constatata l'esistenza.

Miscibilità allo stato solido pare non ve ne sia, o per lo meno, se ve n'è, essa non deve essere che limitatissima, perchè, pei miscugli al 5 ed al 95 per cento di Cu Br , si può già constatare nettamente un arresto eutettico a 182°.

Chimica-fisica. — *A proposito di uno studio recente su l'indice di rifrazione dei miscugli binari.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che lo studio della costituzione dei miscugli quale può dedursi dalle loro proprietà fisiche di fronte a quelle dei componenti non è dei più progrediti della chimica fisica, e la ragione principale è da ricercarsene nella complicatezza delle relazioni che necessariamente devono regnare nei miscugli dove uno dei due componenti non si trovi in proporzioni di assoluta inferiorità rispetto all'altro (dove cioè non si abbia che fare con « soluzioni diluite », per le quali la semplicità delle leggi sperimentali non dipende tanto da problematiche analogie colla materia allo stato aeriforme, quanto dalle ovvie semplificazioni che possono portarsi nelle formule, tutte le volte che si ha che fare con alcune quantità che siano molto piccole di fronte alle rimanenti).

Per queste ragioni non può aspettarsi di ritrovare, nel comportamento dei miscugli binari, leggi semplici e facili a riconoscere senza il sussidio di una elaborazione matematica più o meno complicata. Se si vuole semplificare troppo si corre il rischio di rimanere vittime del nostro stesso sistema, e di credere di avere scoperto regolarità nuove in quelle che non sono altro che la espressione (e vien quasi voglia di dire, la vendetta!) della necessaria, inevitabile complicatezza dei fenomeni di cui non si è voluto tener conto.

Queste riflessioni mi sono suggerite dallo studio di una notevole Memoria recentemente comparsa ⁽¹⁾, su cui ha richiamato la mia attenzione il prof. Paternò, che mi è qui grato di ringraziare. In essa il sig. Schweser si occupa delle relazioni fra l'indice di rifrazione e la composizione dei miscugli binari, e dirò subito, poichè disgraziatamente le convinzioni che mi sono formato mi portano a doverne criticare l'opera in alcuni punti, che io sono il primo a riconoscere il valore, innegabile e durevole, di tutto il copioso materiale sperimentale di cui egli ha arricchito la scienza, e anche la opportunità e la giustezza delle sue considerazioni sulla teoria delle soluzioni, nell'ultima parte del suo lavoro. Solo che io trovo da sollevare qualche dubbio sulla forma, a parer mio eccessivamente semplice, delle relazioni che egli ha tentato di stabilire fra le varie grandezze fisiche sperimentali, e spero che egli non mi saprà male se io rendo di pubblica ragione questi

(¹) Parte I, Journ. de chim. phys., VIII, 1910 (630-696); Parte II, ibid., IX, 1911, (15-100).

dubbi, pensando che dalla serena discussione sulle opinioni scientifiche non può derivare altro che vantaggio per quella ricerca della verità, a cui tanti benemeriti studiosi dedicano, come il sig. Schwerts, così grande somma di lavoro e di studi.

Ed entro senz'altro in argomento.

Si sa che altre volte il Pulfrich si era proposto di studiare le relazioni di proporzionalità fra la contrazione della densità e quella dell'indice di rifrazione, in un miscuglio binario, di fronte a quelle dei componenti, facendo uso della formula $\frac{D - D_0}{D} = \alpha \frac{N - N_0}{N - 1}$ dove D, N sono la densità e l'indice sperimentali del dato miscuglio, D_0, N_0 quelli teorici calcolati mediante le formule:

$$\frac{p_1 + p_2}{D_0} = \frac{p_1}{D_1} + \frac{p_2}{D_2}, \quad \frac{N_0 - 1}{D_0} (p_1 + p_2) = \frac{N_1 - 1}{D_1} p_1 + \frac{N_2 - 1}{D_2} p_2.$$

Anche lo Schwerts vuole studiare i rapporti fra queste due contrazioni, solo che, pur accettando la formula del Pulfrich per calcolare la densità teorica, per quanto concerne l'indice preferisce servirsi della formula:

$$\frac{p_1 + p_2}{N_v} = \frac{p_1}{N_1} + \frac{p_2}{N_2}$$

o, piuttosto, della $N_s(p_1 + p_2) = N_1 p_1 + N_2 p_2$, dove in ogni caso, non entrano che le sole percentuali in peso ⁽¹⁾. Egli giustifica questo cambiamento col dire che, dal momento che si confrontano fra loro le variazioni della densità con quelle dell'indice di rifrazione, non è opportuno far entrare nel calcolo di quest'ultimo quella stessa grandezza con cui lo si

(¹) Lo Schwerts, a pag. 640 della sua Nota, propone solo la prima formula, ma una ricalcolazione dei miscugli acqua-alcool, pei quali egli riporta tutti i dati occorrenti, mi ha mostrato che, almeno in quel caso, si è servito invece della seconda formula. Sarebbe facile provare che il rapporto fra i due valori dell'indice così calcolato è dato da

$$\frac{N_s}{N_v} = 1 + \frac{(N_1 - N_2)^2}{N_1 N_2} \frac{x(100 - x)}{100^2}.$$

Questa formula ci insegna: che N_s è sempre maggiore di N_v ; che la loro differenza raggiunge il massimo per la percentuale $x = 50$; che d'altra parte questo rapporto è quasi sempre assai vicino all'unità: infatti, posto $N = 1,400$, $N = 1,300$ (e per lo più gli indici dei liquidi organici sono assai più vicini tra loro, sebbene occasionalmente possano darsi differenze anche più rilevanti) la espressione acquista il valore $1 + 0,00137$. Effettivamente, tutti i valori a pp. 643-645 loc. cit. sono maggiori di quel che si calcolerebbe con la formula che dà N_v , mentre concordano perfettamente con l'altra, che dà N_s . Per tutte queste ragioni io considererò esclusivamente la formula in N_s , che si presta assai meglio al calcolo algebrico.

vuole paragonare. A prima vista il ragionamento fila, ma fila solo dal punto di vista matematico, non da quello fisico. Considerando le cose sotto il riguardo sperimentale, è un fatto che, per una sostanza unica, l'indice di rifrazione varia moltissimo col variare (per l'influenza della pressione o della temperatura) del volume che è uniformemente riempito da un determinato peso di essa: le formule di Lorenz-Lorentz e di Gladstone esprimono appunto, in modo più o meno esatto, le relazioni che legano fra loro in questi casi indice e densità. Sembra dunque verosimile che analoghe variazioni dell'indice debbano pure aversei quando il volume entro cui la sostanza è ripartita varia, anzichè per cause meccaniche o termiche, per mescolanza con una seconda sostanza, e ciò indipendentemente da qualsiasi influenza chimica o fisica che le due sostanze esercitino poi fra di loro. Noi potremo dunque pensare a indagare, come si propone lo Schwers, le variazioni che queste influenze apportano nel valore dell'indice solo dopo averlo *depurato* di quella variazione che spetta al volume aumentato. I volumi dunque dovranno in qualche modo entrare nel calcolo dell'indice teorico, poichè è risaputo che si *elimina* l'influenza, che una data variabile ha sulla grandezza da misurare, proprio col farla figurare esplicitamente nella formula che ci deve fornire la grandezza in questione.

A tutti questi requisiti soddisfa bene, dal punto di vista teorico, la formula che altre volte aveva proposto Schrauf, la quale per lo più concorda anche bene con la esperienza:

$$\frac{N-1}{D} (p_1 + p_2) = \frac{N_1-1}{D_1} p_1 + \frac{N_2-1}{D_2} p_2.$$

Fra l'altro, nel caso limite in cui la seconda sostanza aggiunta abbia peso nullo, e volume diverso da zero (in cui cioè si consideri la variazione di volume di una sostanza unica) essa ricade nella formula di Gladstone, di cui si è sopra ricordato il buon accordo con la esperienza, mentre la formula adottata da Schwers porterebbe a concludere che in questo caso l'indice di rifrazione non deve essere variato. Questo risultato rende già verosimile che anche in altri casi il modo di calcolo adottato dallo Schwers possa dare una espressione alterata delle relazioni sperimentali, e magari fare apparire come nuove regolarità fisiche quelle che non sono altro che conseguenze aritmetiche e infeconde di regolarità già note. E questo ci risulterà, infatti, dalla discussione dei risultati consegnati nella Nota in questione, per la quale preferisco seguire un ordine inverso di quello tenuto dall'autore, e cominciare da quanto si riferisce alle variazioni dell'indice di rifrazione in seguito alla compressione, o al cambiamento di stato, o alla polimerizzazione ⁽¹⁾.

(¹) Jour. de chim. phys., IX, 1911, pp. 82-94.

Nel caso della compressione, l'autore stabilisce la relazione $\frac{v - v_1}{v} = A \frac{N_1 - N}{N}$ fra la contrazione del volume e l'aumento dell'indice di rifrazione, essendo v, N le costanti fisiche del liquido non compresso⁽¹⁾, e trova che la A ha dei valori fra 4 e 3, regolarmente decrescenti, nella serie degli alcoli, coll'aumentare del volume molecolare, che per tal modo determinerebbe il valore di questo rapporto. Ora è noto che in questo caso vale, con buona approssimazione, la formula di Gladstone $(N - 1)v = (N_1 - 1)v_1$; da essa quindi possiamo dedurre $\frac{v - v_1}{v} = \frac{N_1 - N}{N_1 - 1}$ e per conseguenza ricavare *a priori* il valore di A , cioè $A = \frac{N}{N_1 - 1}$, ovvero $A = \frac{N}{N - 1} \frac{v_1}{v}$. Trattandosi di pressioni poco elevate, si può porre approssimativamente $v_1 = v$, e quindi $A = \frac{N}{N - 1}$; e poichè gli indici di rifrazione dell'acqua e degli alcoli inferiori oscillano fra 1,300 e 1,400 deve risultare necessariamente un A dell'ordine di grandezza sopra riportato. Inoltre, A deve diminuire col crescere di N (infatti $\frac{dA}{dN} = -\frac{1}{(N - 1)^2}$), e quindi ci spieghiamo agevolmente anche il risultato ottenuto nella serie degli alcoli: che anzi, mentre non è completa la antibasia, supposta da Schwes, fra il valore di A e il volume molecolare dei singoli alcoli, dai suoi numeri stessi risulta perfettamente confermata la antibasia fra A ed N che la formula di Gladstone permette di prevedere.

E lo stesso può ripetersi per le regolarità che l'A. trova nel caso della solidificazione dell'acqua; il coefficiente A , calcolato nel modo solito, ha un valore poco diverso da quello trovato nel caso della compressione, per la semplice ragione che anche qui vale, approssimativamente, la formula di Gladstone. Nè sono diverse le considerazioni nel caso della polimerizzazione (aldeide-paraldeide, acetilene-benzolo): infatti si sa che i polimeri hanno un potere rifrangente poco diverso (le piccole differenze essendo dovute al vario numero dei doppî legami), e poco diverso pure il volume specifico: valgono perciò, approssimativamente, anche in questo caso, le formule vedute per la compressione, e non c'è quindi da meravigliarsi se lo Schwes ritrova, su per giù, gli stessi valori di A . Essi non esprimono delle nuove regolarità fisiche, ma solo una diversa formulazione dell'addittività del potere rifrangente.

(1) Veramente, a pp. 83-84, loc. cit., si parla di una « contrazione » anche per l'indice di rifrazione, ma evidentemente si tratta di una svista a cui non è il caso di dar peso.

E veniamo infine alle relazioni trovate dallo Schwes nel caso dei miscugli. Qui egli calcola A mediante la relazione

$$(1) \quad \frac{D - D_0}{D} = A \frac{N - N_s}{N}$$

(pei simboli vedi sopra) e trova: 1) che, a seconda dei casi, A è una grandezza praticamente costante e indipendente dalla composizione del miscuglio, ovvero aumenta regolarmente col crescere della percentuale di uno dei componenti (così nelle soluzioni acquose degli acidi alifatici e del solforico, dove starebbe in relazione colla dissociazione elettrolitica); 2) che questi valori sono poco diversi da quelli che si ritrovano nel caso della compressione, polimerizzazione ecc.; 3) infine, varie relazioni di aspetto stechiometrico, nel caso di componenti appartenenti a serie omologhe. Ora tutto ciò poteva prevedersi *a priori*, dal tipo di formule adoperate. Infatti, tenendo conto che pei miscugli vale almeno in prima approssimazione la formula di Schrauf, cui può darsi la forma

$$(2) \quad \frac{D - D_0}{D} = \frac{N - N_0}{N - 1}$$

noi deduciamo, eliminando $\frac{D - D_0}{D}$ fra la (1) e la (2)

$$(3) \quad \frac{N - N_0}{N - 1} = A \frac{N - N_s}{N}$$

ovvero anche

$$(4) \quad 1 - \frac{N_0 - 1}{N - 1} = A \left(1 - \frac{N_s}{N} \right).$$

La formula ha un'apparenza simmetrica, che rende già verosimile che A debba poco risentirsi del variare della composizione, poichè infatti N, l'indice sperimentale, che è la grandezza più irregolarmente variabile (in quanto che per lo più cala dal valore che spetta al liquido più rifrangente sino a quello del meno rifrangente con regolare diminuzione, ma spesso pure attraverso un *maximum* intermedio) figura al denominatore sia a destra che a sinistra in modo che la sua influenza viene in gran parte ad eliminarsi, mentre gli altri due indici teorici N_0 ed N_s , pure avendo valori diversi per un dato miscuglio, hanno però questo a comune che, col variare della composizione, dal valore che spetta al liquido più rifrangente passano in ogni caso a quello del meno rifrangente con andamento simbatto, senza attraversare nè massimi nè minimi, onde anche la loro influenza sul valore di A deve in gran parte compensarsi. La questione, veramente, non può con questo rite-

nersi del tutto liquidata, fra altro, per quanto concerne i casi in cui A aumenta regolarmente col variare della composizione, e in una discussione completa, che per mancanza di spazio debbo rimandare ad altra occasione, occorrerebbe sostituire a N_0 e N_s i loro valori rispettivi, dati da

$$(5) \quad N_0 \left(\frac{p_1}{D_1} + \frac{p_2}{D_2} \right) = N_1 \frac{p_1}{D_1} + N_2 \frac{p_2}{D_2} \text{ e } N_s (p_1 + p_2) = N_1 p_1 + N_2 p_2$$

ottenendo così la formula:

$$(6) \quad \frac{100 (N - N_2) - p_1 [N_2 (\nu \delta - 1) - N (\delta - 1)]}{(N - 1) [100 + p_1 (\delta - 1)]} = \\ = A \frac{100 (N - N_2) - p_1 (\nu - 1) N_2}{100 N}$$

dove si è posto $p_1 + p_2 = 100$, e, per semplificare, $\nu = \frac{N_1}{N_2}$, $\delta = \frac{D_2}{D_1}$, convenendo che sia, in ogni caso, $N_1 > N_2$. Ma fin da ora voglio accennare ad una semplificazione che permette di trarre delle conclusioni interessanti: in generale, gli indici di rifrazione dei liquidi (e più particolarmente quelli presi in considerazione dallo Schwes) non differiscono molto fra loro, talchè $\nu = \frac{N_1}{N_2}$ è poco superiore ad 1. Poniamolo addirittura uguale ad 1, e la (6) diventa allora

$$(7) \quad \frac{(N - N_2) [(100 + p_1 (\delta - 1)]}{(N - 1) [100 + p_1 (\delta - 1)]} = A \frac{100 (N - N_2)}{100 N}$$

ovvero anche $A = \frac{N}{N - 1}$. Vediamo così come in questo caso limite A debba assumere gli stessi valori come nel caso della compressione di un liquido unico, e, se anche, in realta, ν non è proprio uguale ad 1, ma gli è solo di poco superiore, A non si discosterà molto dai valori sopradetti. La seconda delle regolarità osservate dallo Schwes riceve con ciò una facile spiegazione algebrica, la quale potrebbe senza difficoltà estendersi alle variazioni che subisce A col variare del peso molecolare nei miscugli di alcoli o di acidi alifatici con acqua, variazioni le quali stanno semplicemente in relazione cogli aumenti dell'indice di rifrazione di quelle sostanze organiche.

Se con questo ho tentato dimostrare che partendo dal nuovo punto di vista proposto dal sig. Schwes non c'è molta speranza di arrivare a relazioni nuove e tali da far progredire di molto le nostre conoscenze sulla costituzione dei miscugli binari, d'altra parte mi è grato concludere coll'osservazione che tutto il meritorio lavoro di calcoli da lui compiuto non deve

davvero considerarsi come infecondo per la scienza, alla quale invece, anche all'infuori del copioso materiale sperimentale che l'accompagna, mi pare che porti in ogni caso un utile contributo. Per chi esamini le numerose tabelle numeriche contenute nel lavoro in questione, la costanza quasi completa dell'A, o la sua regolarissima variazione con la composizione dei miscugli non può apparire che assai degna di nota: se anche dobbiamo formarci la convinzione che essa è dovuta essenzialmente ad una compensazione algebrica delle diverse grandezze variabili, bisogna convenire che, come compensazione algebrica, è ben riuscita. Io penso perciò che le formule dello Schweser potranno in ogni caso servire come *formule di interpolazione* per calcolare, da pochi indici di rifrazione di una serie di miscugli di cui si conoscano tutte le densità, gli indici rimanenti, o, viceversa, dagli indici e poche densità, le densità rimanenti.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di metalli monovalenti* ⁽¹⁾. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per la conoscenza completa dei rapporti di isomorfismo fra i sali dei vari elementi e della loro eventuale tendenza a combinarsi fra loro, è importante conoscere il loro comportamento alla solidificazione delle miscele binarie, quale può essere dedotto dall'analisi termica.

Io mi sono proposto di esaminare a fondo le relazioni fra i cloruri degli elementi monovalenti ed ho preso in considerazione precisamente i cloruri dei seguenti sette elementi: litio, sodio, potassio, rubidio, rame (rameoso), argento, tallio (tallosio). Delle 21 coppie binarie che si possono ottenere, sei furono già studiate da Kurnakow ⁽²⁾ e Žemčuzny ⁽³⁾ e precisamente quelle fra i cloruri alcalini; inoltre da Žemčuzny ⁽⁴⁾ fu studiata la coppia AgCl-KCl.

Altre quattro coppie e precisamente NaCl-CuCl, AgCl-CuCl, KCl-CuCl, TlCl-CuCl furono studiate da me, e i risultati relativi furono esposti in una Nota già comunicata a questa Accademia.

Contemporaneamente a me G. Poma e Gabbi ⁽⁵⁾ hanno pubblicato osservazioni fatte sui sistemi AgCl-CuCl, KCl-CuCl, e subito dopo P. De-Cesaris ⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Zeitsch. f. anorg. Chem. 52, 1907, 186.

⁽³⁾ Zeitsch. f. anorg. Chem. 65, 1910, 403.

⁽⁴⁾ Zeitsch. f. anorg. Chem. 57, 1908, 266.

⁽⁵⁾ R. Accad. dei Lincei [5] 20-464.

⁽⁶⁾ Id. Id. [5] 20-597.

ha riferito esperienze su quelli NaCl-CuCl , AgCl-CuCl , KCl-CuCl . I risultati di questi signori concordano completamente coi miei, salvo le piccole differenze quasi inevitabili sui valori assoluti di alcune temperature.

La circostanza che diversi sperimentatori hanno trattato contemporaneamente lo stesso soggetto che io sto studiando mi obbliga a render noti senza ritardo i risultati delle mie esperienze ulteriori.

Riferisco in questa Nota sul comportamento delle tre coppie AgCl-NaCl , LiCl-CuCl , LiCl-AgCl .

Delle 21 coppie accennate rimangono le sette CuCl-RbCl , KCl-TlCl , AgCl-TlCl , AgCl-RbCl , TlCl-RbCl , LiCl-TlCl , che sto ora studiando e su cui riferirò fra breve.

Quando il lavoro sperimentale era già terminato apparve un lavoro di W. Botta ⁽¹⁾ in cui sono esposti i risultati ottenuti pure per via termica per le miscele di cloruro sodico e cloruro di argento. I risultati sono concordanti perfettamente con quelli da me ottenuti, se si eccettua qualche differenza nei punti di solidificazione dei componenti.

Secondo questo sperimentatore il punto di solidificazione del cloruro sodico giace a 792° , e quello del cloruro d'argento a 460° ; dalle mie esperienze (v. tabella) questi punti risultarono rispettivamente a 806° e 455° .

Dei punti di solidificazione dei singoli componenti, all'infuori di quello del cloruro di litio, venne già detto nella Nota a questa precedente. Il punto di fusione del cloruro di litio è dato da Žemčuzny e Rambach (loc. cit.) a 614° , e da Carnelley ⁽²⁾ a 602° . Il cloruro di litio anidro preparato dal cloruro di litio idrato per riscaldamento in capsula di platino fino a completa perdita di acqua reagisce debolmente alcalino; prima però di usarlo venne posto in una storta di vetro infusibile e riscaldato di nuovo in corrente di acido cloridrico gassoso e secco; l'alcalinità dopo questo trattamento scomparire, ma dopo fusione, benchè assai debolmente ricompare.

Il punto di fusione del cloruro di litio così ottenuto giace a 602° . Per tutti i sistemi venne usato il solito metodo di fusione e di raffreddamento.

Le miscele vennero fuse parte in provette di vetro infusibile e parte in provette di porcellana ed in forno elettrico.

Per la determinazione delle temperature venne sempre usato un termoelemento $\text{Pt} - \text{Pt} + \text{Rh}$ ed un galvanometro Siemens ed Halske. Vennero sempre usati dieci grammi di miscela.

⁽¹⁾ Centralblatt. f. Min. Geol. u. Pal., 1911, 5, 138.

⁽²⁾ Carnelley, Journal Chem. Soc. (1876), 489.

1. *Il sistema Na Cl-Ag Cl.*

W. Botta (loc. cit.) dà solo l'inizio di cristallizzazione delle miscele fuse; col sistema di raffreddamento da me usato l'intervallo di cristallizzazione è sufficientemente netto per poterne cogliere il fine.

Le temperature di cristallizzazione delle miscele fuse dei due componenti stanno tra i loro punti di solidificazione originando una serie continua di cristalli misti il cui intervallo di cristallizzazione è assai largo. L'andamento delle curve relative è mostrato dalla fig. 1.

TABELLA 1^a.

| Mol. % Ag Cl | Inizio della cristallizz. | Fine della cristallizz. | Intervallo in gradi |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| 00 | 806° | — | — |
| 10 | 770 | 730° | 40° |
| 20 | 748 | 680 | 68 |
| 30 | 708 | 640 | 68 |
| 40 | 670 | 580 | 90 |
| 50 | 640 | 520 | 120 |
| 60 | 610 | 490 | 120 |
| 65 | 580 | 482 | 98 |
| 70 | 565 | 476 | 89 |
| 75 | 530 | 470 | 60 |
| 80 | 520 | 465 | 55 |
| 85 | 505 | 461 | 44 |
| 90 | 490 | 460 | 30 |
| 95 | 470 | 457 | 13 |
| 100 | 455 | — | — |

Notevole è il fatto che le miscele di nitrato di argento e di sodio ⁽¹⁾ danno due specie di cristalli misti.

2. *Il sistema Ag Cl-Li Cl.*

Anche in questo sistema i punti di solidificazione delle varie miscele sono intermedi a quelli dei componenti; tuttavia dalle curve di raffreddamento risulta un diagramma ben diverso. Alla concentrazione di 73 circa mol. % di Ag Cl si ha nella curva di cristallizzazione primaria un debole gomito e le miscele da oltre 12 a 73 mol. % di Ag Cl danno oltre all'arresto di prima cristallizzazione un arresto a 469° che ha il suo massimo di durata a 50 mol. % di Ag Cl, e che si rende nullo rispettivamente a 12 e

(1) D. U. Hissink, Zeitsch. f. phys. Chem. 32, 1900, 537.

a 73 mol. %; inoltre da 50 mol. % a 73 mol. % si ha un intervallo di cristallizzazione, che ha il suo punto di partenza dal punto a 469°. In definitiva tra queste concentrazioni la curva di raffreddamento delle miscele fuse è caratteristica del tipo IV di Roozeboom. Si rivela cioè una lacuna di mi-

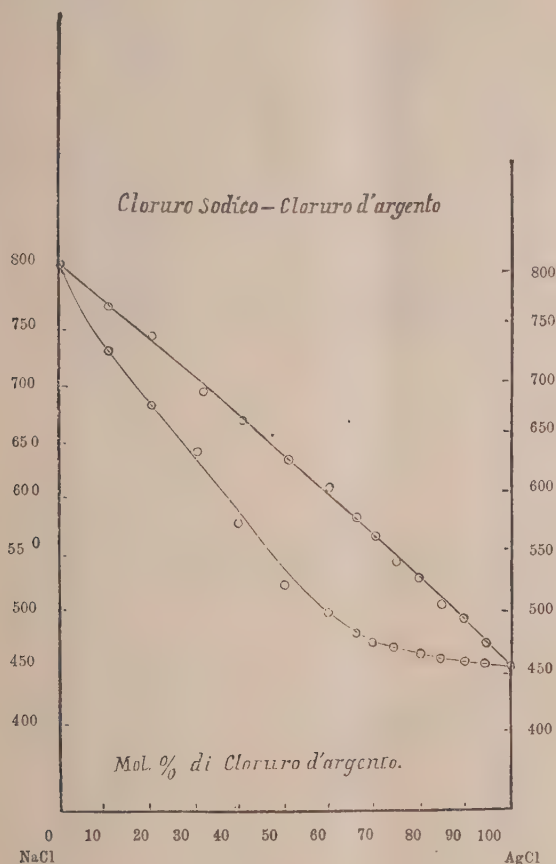


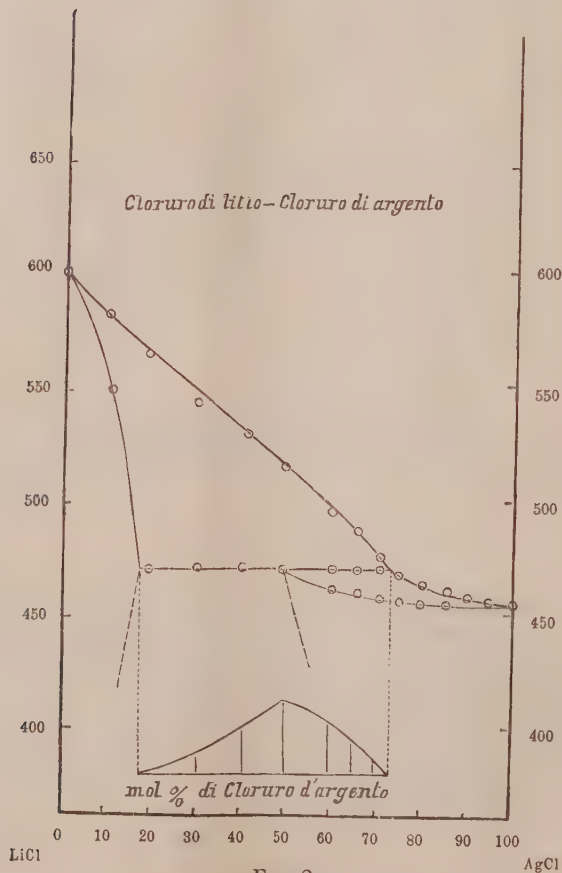
FIG. 1.

scibilità allo stato solido da 16 a 50 mol. % di AgCl il cui punto di arresto giace a 469°, si hanno così due specie di cristalli misti, una più ricca in cloruro di argento e una più ricca in cloruro di litio.

Il termine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro di argento coincide quasi colla temperatura di cristallizzazione del cloruro di argento stesso. Per le curve relative vedi fig. 2.

TABELLA 2^a.

| Mol. % Ag Cl | Inizio della cristallizz. | 2° arresto | Fine della cristallizz. | Durata del 2° arresto |
|-----------------|---------------------------------|---------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 0 | 602° | — | — | — |
| 10 | 580 | — | 548° | — |
| 20 | 565 | 468° | — | — |
| 30 | 540 | 469 | — | 30' |
| 40 | 526 | 468 | — | 50 |
| 50 | 510 | 469 | — | 80 |
| 60 | 493 | 469 | — | 60 |
| 65 | 480 | 468 | 460 | 40 |
| 70 | 474 | 468 | 459 | 20 |
| 75 | 466 | — | 457 | — |
| 80 | 461 | — | 456 | — |
| 85 | 460 | — | 456 | — |
| 90 | 459 | — | 456 | — |
| 95 | 457 | — | 455 | — |
| 100 | 455 | — | — | — |



3. Il sistema CuCl-LiCl.

Questo sistema è analogo al precedente.

Si hanno adunque due specie diverse di cristalli misti, una più ricca in cloruro di litio, e una più ricca in cloruro rameoso. La lacuna di misci-

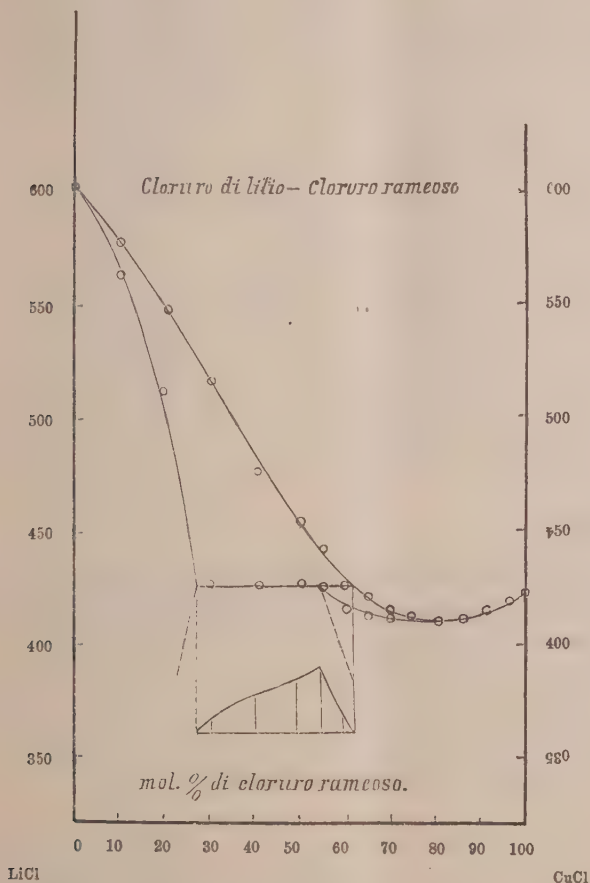


FIG. 3.

bilità allo stato solido va da 25 a 55 mol. % di CuCl, l'arresto che le spetta giace a 424° e si annulla a 25 e 62 mol. % avendo il suo massimo di durata a 55 mol. %.

I cristalli misti ricchi in cloruro rameoso presentano un minimo che giace circa a 80 mol. % di cloruro rameoso.

Un caso identico venne per la prima volta ottenuto, per miscela di sali, da G. Bruni e D. Meneghini ⁽¹⁾ nel sistema nitrato-nitrito sodico. Non fu possibile cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione dei cristalli misti, oltre il minimo, cioè assai ricchi in cloruro rameoso; quindi nella seguente tabella e nella figura 3, sono dati solamente i loro inizi di cristallizzazione.

TABELLA 3^a.

| Mol. % Cu Cl | Inizio della cristallizz. | 2° arresto | Fine della cristallizz. | Durate in secondi del 2° arresto |
|-----------------|---------------------------------|---------------|-------------------------------|--|
| 0 | 602° | — | — | — |
| 10 | 573 | — | 560° | — |
| 20 | 546 | — | 510 | — |
| 30 | 512 | 424° | — | 20'' |
| 40 | 472 | 425 | — | 40 |
| 50 | 450 | 425 | — | 60 |
| 55 | 440 | 424 | — | 80 |
| 60 | 428 | 423 | 412 | 20 |
| 65 | 420 | — | 409 | — |
| 70 | 415 | — | 409 | — |
| 75 | 413 | — | 409 | — |
| 80 | 408 | — | — | — |
| 85 | 409 | — | — | — |
| 90 | 414 | — | — | — |
| 95 | 417 | — | — | — |
| 100 | 422 | — | — | — |

Riassumendo:

1. I cloruri di sodio e di argento delle loro miscele fuse depositano cristalli misti di una sola forma ed in tutte le proporzioni.

2. I cloruri di litio e di argento danno cristalli misti di due specie. Esiste una lacuna di miscibilità che va da circa 16 a circa 50 mol. % AgCl.

3. I cloruri di litio e di rame (rameoso) danno pure cristalli misti di due specie. La lacuna di miscibilità va da circa 25 a 55 mol. % CuCl. La curva di solidificazione presenta un minimo.

Chimica. — Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di elementi bivalenti. Nota di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

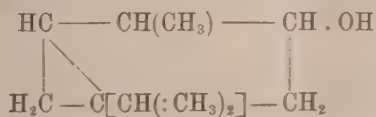
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(¹) Gazz. Chim. Ital., 40, 1, pag. 682, e Zeitsch. f. anorg. Chemie, 64, 1909, 193.

Chimica. — *Sopra gli alcoli tanacetilici isomeri* (1). Nota del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Come indica il titolo della presente Nota, esiste più di un alcool tanacetilico. Nel 1892, Wallach (2) isolava dall'olio essenziale di thuja una frazione di natura chetonica, il « thujone », e, riducendo questo con sodio ed alcool etilico, otteneva una sostanza bollente a 210-212°, della composizione $C_{10}H_{18}O$, l'« alcool tujlico ». Quasi nel medesimo tempo, un alcool secondario rispondente alla stessa formula veniva ottenuto da Semmler (3), trattando nello stesso modo un chetone isolato puro dall'olio essenziale di tanacetone, ossia, riducendo il « tanacetone »; e, successivamente, « alcool tanacetilico » veniva pure ottenuto dallo stesso Autore per riduzione del sabinolo con sodio e alcool amilico (4), e da Haller e Martine (5) per riduzione del tanacetone secondo il metodo di Sabatier. Non occorre poi dire che si è scoperto alcool tanacetilico in diversi olii eteri, sia allo stato libero, sia sotto forma di eteri composti (acetico, isovalerianico, e, probabilmente, anche palmitico) (6); ed infatti, avuto riguardo alla diffusione del corrispondente composto chetonico, il tanacetone, lo stato naturale dell'alcool tanacetilico appare ovvio, essendo tale alcool, nell'attività fisiologica delle piante, semplicemente un precursore del tanacetone (7).

Questi alcoli tanacetilici di diversa provenienza mostrano tutti le proprietà di altrettanti alcoli secondari; p. es., ossidati con acido cromico, rigenerano tanacetone, ed il loro contegno è tale che ad essi, specialmente per le ricerche di Semmler (8), devesi attribuire la formula di struttura seguente:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Annalen, 272, 109 (1892).

(3) Berichte, 25, 3344 (1892).

(4) Berichte, 33, 1459 (1900).

(5) Compt. rend. 140, 1298 (1905).

(6) Schimmel & Co, Sch. 1897, I, 51; Jeancard e Satie, Bl. III, 31, 478 (1904).

(7) Specialmente dalle osservazioni di Charabot (Compt. rend. 130, 923; Bl. III, 23, 474, 1900) a questo riguardo risulta infatti, che, in generale, in una prima fase, nel periodo, cioè, più rigoglioso dell'assimilazione e dell'accrescimento, ha luogo, nelle parti verdi della pianta, la formazione degli alcoli terpenici e di quei prodotti di trasformazione che si formano da essi per eliminazione di acqua (eteri composti, e terpeni). La formazione di aldeidi e di chetoni avviene in un secondo periodo dell'attività vitale, allorché i processi respiratori prevalgono su quelli di assimilazione.

(8) Berichte, 25, 3344; 27, 895; 33, 275; cfr. inoltre W. Semmler, Die aetherischen Oele, III Bd. pag. 143 (1906).

alcooli tanacetilici isomeri, e questa ipotesi ha ricevuto poco tempo dopo, da più lati, una conferma sperimentale, specialmente dalle ricerche di Tschugaeff ⁽¹⁾ sui tujeni. Facendo agire sul sale sodico dell'alcool tanacetilico (dal tanacetone) solfuro di carbonio e joduro di metile, Tschugaeff ottiene un derivato xantogenico, come sciroppo un po' colorato in azzurro, che non si può avere allo stato cristallizzato, e che deve però costituire un miscuglio di due xantogenati, perchè nella sua distillazione secca prendono origine due diversi idrocarburi terpenici (in cui è rimasto intatto il nucleo tanacettonico), un tanacetone levogiro (α), ed un tanacetone isomero destrogiro (β).

Ad onta di ciò, nella letteratura dell'alcool tujlico non si trova menzionato alcun tentativo diretto alla separazione dei due alcooli isomeri dai quali, per lo meno, dovrebbe risultare il prodotto di riduzione del tujone (il chetone dall'olio di tuja) e, rispettivamente, del tanacetone (il chetone dall'olio di tanaceto).

Come è noto dalle esperienze di Arth col mentolo ⁽²⁾, e di Stephan col geraniolo ⁽³⁾, un metodo particolarmente adatto alla depurazione degli alcooli terpenici è quello che si vale della loro eterificazione con anidride ftalica. Dai ftalati (acidi), per saponificazione, si ricavano gli alcooli puri. Ora è curioso osservare che questo metodo trovasi indicato in Semmler ⁽⁴⁾ anche per l'alcool tanacetilico: volendosi — dice l'Autore — depurare in modo speciale l'alcool tanacetilico, lo si deve trasformare in ftalato acido, ecc. Tuttavia un simile etere non viene più oltre menzionato, ed anzi, a proposito degli eteri composti dell'alcool tanacetilico, Semmler osserva che essi non possono ottenersi in modo così semplice, come ad es. pel mentolo, per riscaldamento, cioè, dell'alcool con le anidridi; « si verificano nel caso dell'alcool tanacetilico delle reazioni secondarie, in quanto che gli agenti acidi provocano rotture del nucleo, ed inoltre si verifica facilmente eliminazione d'acqua, e per questo motivo gli eteri composti dell'alcool tanacetilico sono stati poco studiati ».

In verità, come ebbi subito ad accorgermi in alcuni saggi preliminari, i caratteri dell'etere, o meglio degli eteri, così come essi si ricavano direttamente dal prodotto di riduzione del tanacetone trattato con anidride ftalica, invitano poco allo studio: il prodotto grezzo si presenta dapprima come massa semifluida, appiccaticcia, che solo per lungo riposo sotto acqua gradatamente indurisce (p. f. 70-80°), e che nemmeno allora si presta alla cristallizzazione, essendo molto solubile nella maggior parte dei solventi organici.

Ciononostante, io sono stato del parere che a questa inattesa quanto sgradita complicazione dovevano contribuire non solamente i motivi indicati

⁽¹⁾ Berichte, 33, 318; 34, 2276; 37, 1481 (1900-1904).

⁽²⁾ Ann. Ch. Phys. VI, 7, 483.

⁽³⁾ Journ. f. prakt. Ch. II, 60, 248.

⁽⁴⁾ Die aetherischen Oele, III Bd. pag. 134, 137.

in tesi generale da Semmler, ma altresì, e forse in modo precipuo, il fatto che l'alcool tanacetilico di partenza non è una sostanza unica, bensì una miscela di almeno due alcoli tujlici isomeri. In conseguenza, il prodotto di reazione con l'anidride ftalica deve necessariamente costituire una miscela, e una miscela per lo meno altrettanto complessa, costituita, cioè, da almeno due ftalati, analogamente come il derivato xantogenico ottenuto da Tschugaëff è da riguardarsi come un miscuglio di due xantogenati.

Ragioni di analogia fanno però supporre, nel miscuglio dei ftalati, una notevole preponderanza dell'etere destrogiro, e per ciò il trattamento, a cui nelle mie successive esperienze ho sottoposto i ftalati anzidetti, consisteva in una serie sistematica di frazionamenti, i quali, da principio, erano solo delle precipitazioni frazionate, e in seguito, quando il prodotto era già meno impuro, erano addirittura delle cristallizzazioni reiterate. In questo procedimento serviva poi da criterio, come è naturale, non soltanto il punto di fusione del prodotto depurato, ma ancora il suo potere rotatorio.

Come sarà più minutamente descritto in seguito, io sono giunto così ad un etere destrogiro dal p. f. 120° , che, non solo nella sua composizione corrisponde alla formula di un ftalato acido di tuile $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$, ma che deve, inoltre, considerarsi come sostanza unica, giacchè, comunque ricristallizzato, non muta affatto il suo punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico. Per saponificazione di questo etere doveva ottenersi allora un alcool *d.* tanacetilico puro, e difatti l'alcool che io ne ho ricavato (per trattamento con potassa alcoolica), e che si differenzia subito dall'alcool di partenza per il suo potere rotatorio notevolmente più elevato $[\alpha]_D = +114^{\circ},67'$, possiede i caratteri di sostanza unica. Da esso, per trattamento con anidride ftalica, si perviene, senza formazione di prodotti secondari, direttamente allo ftalato acido suddetto, fusibile a 120° , e, per ossidazione con acido cromatico, ad un prodotto chetonico il quale deve essere puro β -tujone, giacchè con semicarbazide fornisce direttamente il rispettivo semicarbazone puro.

Il procedimento da me seguito si presta dunque assai bene all'isolamento di un puro alcool tanacetilico destrogiro, ed una prova ulteriore che con esso è veramente realizzata la separazione del detto alcool da un isomero ottico, la si ha nei caratteri dell'etere ftalico che mano mano si lascia indietro nella depurazione del prodotto grezzo, finchè non si ottiene lo ftalato fusibile a 120° . Difatti, eliminando tutto il solvente dalle acque madri riunite (di precipitazione e di cristallizzazione) dello ftalato acido suddetto, e saponificando il prodotto residuale, ormai incristallizzabile, si ricava un liquido bollente a $206-209^{\circ}$, il cui potere rotatorio specifico non è solo diverso da quello del predetto alcool *d.* tanacetilico puro, ma più basso anche di quello posseduto dall'alcool tuilico di partenza. Ora, poichè in questo nuovo prodotto, avuto riguardo alla sua provenienza, deve in parte essere contenuto anche l'alcool *d.* tuilico di $[\alpha]_D = +114^{\circ},67'$, così il suo potere rotatorio tanto

basso deve interpretarsi ritenendo che nelle acque madri suddette si sia accumulato mano mano tutto l'etere ftalico corrispondente ad un alcool tuilico meno fortemente destrogiro di quello da me caratterizzato, se pure non addirittura levogiro.

Questo risultato è poi in perfetto accordo con quello a cui giunse Wallach nella ricerca sul tuione dall'olio di tanacetone, avendo potuto questo Autore dimostrare che la parte bollente a 200-202° dà un semicarbazone, che, sostanzialmente è il semicarbazone del β -tuione. Similmente, nell'alcool tuilico proveniente dalla riduzione del tanacetone, con $[\alpha]_D$ mai superiore a 69°, 49' *predomina*, secondo la mia ricerca, l'alcool *d*-tanacetilico di $[\alpha]_D = +114^\circ, 67'$, che potrà chiamarsi anche β -tuilico, e per ciò, nel trattamento sopra descritto con anidride ftalica, e nella precipitazione o cristallizzazione frazionata del prodotto grezzo, l'alcool isomero (che si potrà chiamare α , senza per ciò pronunziarsi sul segno della sua deviazione ottica) resta mano mano indietro, come ftalato, nelle acque madri.

Io spero di potere ben presto caratterizzare anche questo isomero, servendomi — se sarà il caso — anche di altre anidridi, e a questo fine mi propongo di utilizzare come materiale di partenza non più il chetone dall'olio di tanacetone, bensì quello dall'olio di tuja (1).

Chimica. — *Sopra alcuni derivati di un alcool d-tanacetilico.*

Nota del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

Materiale di partenza. — Dall'olio di tanacetone (2) venne isolato, attraverso il composto bisolfitico, del tanacetone (3) bollente a 201°, e da questo, per riduzione con sodio e alcool etilico (4), ricavai un alcool tanacetilico che aveva i seguenti caratteri: p. eb. 206-209°; $d_{20} = 0,925$; $n_D = 1,4635$; $[\alpha]_D = 69^\circ, 49'$.

Ftalato acido di β -tuile. — Dopo svariati tentativi diretti alla preparazione di un prodotto possibilmente puro, trovai che il seguente procedi-

(1) Come ho già indicato, secondo le esperienze di Wallach, l'olio di tuja contiene sostanzialmente α -tujone, e quindi, teoricamente almeno, un alcool tujlico con forte preponderanza dell'isomero ottico sopra cennato, dovrebbe ricavarsi appunto riducendo la frazione chetonica dall'olio di tuja; in pratica si dovrebbe però escludere almeno la riduzione con sodio ed alcool, giacchè, secondo le osservazioni di Wallach, l' α -tujone con potassa alcoolica è in parte trasformabile in β -tujone, e, per l'appunto, riducendo l' α -tujone con sodio e alcool, si avrebbe, secondo Wallach, un alcool tuilico, che, ossidato (con CrO_3) fornisce sostanzialmente β -tujone. Io mi riservo per ciò di ridurre l' α -tujone secondo il metodo generale di Sabatier.

(2) della Casa Schimmel & C°. Leipzig.

(3) Semmler, Berichte 25, 3343 (1892).

(4) Semmler, ibidem p. 3344-5.

mento è il più opportuno. Gr. 10 di alcool tanacetilico, sciolti in 40-50 cmc. di etere petrolico (p. eb. 60-70°), si riscaldano a ricadere con un leggero eccesso di sodio metallico in nastri (gr. 2 invece di gr. 1,5), per la durata di 12-16 ore, e dopo questo tempo la soluzione di tujlato sodico, decantata dall'eccesso di metallo, si fa gocciolare sulla quantità teorica di anidride ftalica (gr. 9,6) che è sospesa in 300-400 cmc. di etere petrolico. Si agita energicamente, finchè l'aggiunta è completa, e si lascia quindi in riposo. Dopo 48 ore, si tratta il prodotto della reazione con 300-400 cmc. di acqua lievissimamente alcalina per idrato sodico, e in tal modo si asporta, in forma di sale sodico, la massima parte dell'etere ftalico acido, assieme a una piccolissima quantità di alcool tanacetilico inalterato. Il liquido alcalino si lava perciò dapprima con etere petrolico, e successivamente si acidifica con acido solforico diluito. Esso diviene allora lattescente, e lascia separare ben presto una sostanza oleosa, gialliccia, che solo dopo prolungato riposo sott'acqua (per lo più 24 ore) si rapprende in massa solida, il cui punto di fusione si eleva gradatamente fino a un massimo di 70-80°.

Questo derivato ftalico dell'alcool tanacetilico è evidentemente un miscuglio di parecchi eteri, e, analizzato tal quale, non mi diede nessuna volta numeri buoni, e nemmeno sempre coincidenti. Del resto, potei subito osservare, che, sottoponendo tale derivato ai soliti processi di depurazione, ed applicando più volte la stessa tecnica ai prodotti successivi, il punto di fusione si elevava di alquanti gradi da un prodotto all'altro. Stante la notevole solubilità del derivato ftalico grezzo nel maggior numero dei comuni solventi organici, trovai però preferibile effettuare le prime depurazioni sciogliendo il prodotto nella quantità strettamente necessaria di benzolo, ed aggiungendo poscia, alla soluzione benzolica, un forte eccesso di etere di petrolio.

Ripetendo un paio di volte questo trattamento si ottiene già un prodotto con punto di fusione sopra 100°, e, cristallizzando quest'ultimo da etere petrolico bollente, si ricava infine una bella sostanza, a ciuffetti di aghi bianchi, il cui punto di fusione, sito a 120°, ed il cui potere rotatorio specifico $[\alpha]_D = +91^{\circ},27'$, non si alterano nè per trattamento della soluzione benzolica concentrata con etere di petrolio, nè per cristallizzazione ulteriore da quest'ultimo solvente, o ancora dall'alcool. Tale sostanza diede all'analisi i numeri teoretici per un ftalato acido di tujle:

Gr. 0,1842 diedero gr. 0,1234 di H_2O e gr. 0,4822 di CO_2 .

| | Trovato | Calcolato per $C_{18}H_{22}O_4$ |
|-----|---------|---------------------------------|
| C % | 71,38 | 71,52 |
| H % | 7,43 | 7,27 |

Gr. 1,0956, sciolti in 100 cmc. d'alcool assoluto, diedero, in tubo lungo 2 dm., $\alpha_D = +2^{\circ},00$, donde $[\alpha]_D = 91^{\circ},27'$.

In armonia con la composizione di ftalato acido stanno anche i risultati da me avuti nell'analisi di parecchi sali.

Ftalato di tujle e argento. — Dallo ftalato acido di tujle, e nitrato d'argento, dopo di aver neutralizzata la soluzione acquosa con la quantità teorica di ammoniaca. Precipitato bianco, voluminoso, che, allo stato secco, si scioglie prontamente in benzolo, e se ne separa per aggiunta di alcool metilico P. f. 85-86°.

Gr. 0,230 di sale secco diedero gr. 0,060 di Ag metallico.

| | Trovato | Calcolato per Ag OOC. C ₆ H ₄ COOC ₁₀ H ₁₇ |
|------|---------|--|
| Ag % | 26,08 | 26,40 |

Ftalato di tujle e calcio. — Con acetato di calcio, dalla soluzione dello ftalato acido neutralizzata con ammoniaca; precipitato, che cristallizza dall'acqua bollente in piccoli e soffici aghi bianchi.

Gr. 0,5182 di sale diedero gr. 0,0466 di CaO.

| | Trovato | Calcolato per caOOC. C ₆ H ₄ . COO ₁₀ H ₁₇ |
|------|---------|--|
| Ca % | 8,99 | 8,72 |

Ftalato di tujle e stricnina. — Da quantità equivalenti di etere ftalico acido e di stricnina, sciolte in alcool assoluto, per aggiunta di molto etere. Grossi aghi lucenti. Ricristallizzato dall'alcool diluito, e seccato nel vuoto sopra acido solforico, mostra il p. f. 177-178°.

Gr. 0,2268 di sostanza diedero gr. 0,1454 di H₂O e gr. 0,6018 di CO₂.

| | Trovato | Calcolato per C ₆ H ₄ (COOC ₁₀ H ₁₇) (COOH. C ₂₁ H ₃₃ N ₂ O ₂) |
|-----|---------|--|
| C % | 73,2 | 73,7 |
| H % | 7,2 | 6,77 |

Gr. 1,7664 di sale, sciolti in 100 cmc. di benzolo, diedero, in tubo da 2 dm., $\alpha_D = 1^\circ, 18'$, donde $[\alpha]_D = 36^\circ, 78'$.

Alcool β -tujlico. — Gr. 15 di puro ftalato acido di tujle, fusibile a 120°, furono sciolti in 70 cmc. di potassa alcoolica, e la soluzione venne riscaldata una mezz'ora a bagnomaria. Dopo aver distillato la massima parte dell'alcool etilico, si diluì il residuo con molta acqua, e si scacciò il prodotto distillando in corrente di vapore. Questo nuovo alcool tujlico fu ben disseccato con carbonato potassico, e sottoposto quindi alla distillazione. Passò interamente a 206°. Liquido oleoso, limpido, di odore caratteristico: $d = 0,9229$; $n_D 16^\circ = 1,4625$; α_D (in tubo da 1 dm.) $+ 105,50'$, donde $[\alpha]_D = 114^\circ, 67'$.

Trattando tale alcool con anidride ftalica, nel modo sopra indicato per il prodotto di riduzione del tanacetone, si ottiene direttamente lo ftalato acido puro sopradescritto; infatti, acidificando la soluzione alcalina con acido solforico, si precipita in questo caso una polvere cristallina bianca, che, lavata

con acqua, e seccata nel vuoto, mostra il p. f. 120°. Questo nuovo alcool tujlico destrogiro è da considerarsi dunque come una sostanza unica, e ciò è ulteriormente confermato — come già rilevai — da ciò, che il corrispondente chetone, ottenuto mediante acido cromico nel consueto modo, fornisce un semicarbazone, i cui caratteri sono quelli trovati da Wallach ⁽¹⁾ per il puro semicarbazone del β -tujone. P. f. 174-175°. Gr. 1,0816 di sostanza, sciolti in 100 cmc. d'alcool assoluto, diedero, in tubo lungo 2 dm, $\alpha_D = 4^\circ,46'$, donde $[\alpha]_D = +220^\circ$.

Botanica. — *Sulla fioritura autunnale nell'Olea Europaea* L. Nota del dottor C. CAMPBELL, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Botanica. — *Esperienze sulla disinfezione delle piante*. Nota dei dott. L. DANESI e M. TOPI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Durante le ricerche sulla fillossera in Sicilia, abbiamo continuate le esperienze sulla disinfezione delle piante, intraprese da molto tempo da uno di noi (Danesi) all'Elba, alle Tremiti ed in parte anche nel laboratorio antifillosserico di Fauglia.

Gli scopi principali che ci proponevamo erano:

1) sperimentare l'azione dei vari metodi di disinfezione sull'uovo d'inverno (tali esperienze non erano state potute eseguire precedentemente per mancanza di materiale adatto);

2) sperimentare l'azione insetticida dei vapori della piridina, sulla quale uno di noi (Danesi) aveva richiamato l'attenzione, ed sperimentarne in pari tempo i suoi effetti sulla vegetazione.

I metodi di disinfezione usati furono:

1°. l'immersione per cinque minuti nell'acqua a 55° C.;

2°. l'immersione, pure per cinque minuti, in una soluzione di solfato di rame all'1 %, alla medesima temperatura ⁽²⁾;

⁽¹⁾ Annalen, 336, 267 (1904).

⁽²⁾ Ambedue questi metodi sono stati oggetto da parte di Danesi di replicate esperienze, ed i risultati furono in parte pubblicati in una recente Nota comunicata alla R. Accademia dei Lincei.

La soluzione di solfato di rame è stata anche sperimentata dal prof. Ruggeri, direttore dei vigneti sperimentali di Messina, che ne pubblicò i risultati nel Bollettino ufficiale del Ministero d'Agricoltura.

3°. L'immersione per 12 ore in una soluzione di solfocarbonato di potassio al 3 % e sapone nero all'1 %, consigliata dalla Stazione viticola di Losanna;

4°. L'esposizione ai vapori della piridina.

Una prima serie di esperienze ebbe per iscopo di provare se alcuno di questi metodi avesse un'influenza dannosa sulla vegetazione delle talee o delle barbatelle.

La disinfezione con l'acqua calda venne fatta con l'apparecchio ideato da uno di noi, e furono confermati gli ottimi risultati, già precedentemente ottenuti con questo apparecchio, semplice e pratico.

Tanto con l'acqua calda quanto con la soluzione di solfato di rame l'attecchimento delle barbatelle disinfettate fu del cento per cento; le talee, come nelle esperienze precedenti, non mostrarono una resistenza così completa pur essendo attecchite, comparativamente a quelle che non subirono alcun trattamento, in percentuale elevatissima.

Con la soluzione di solfocarbonato di potassio e sapone, l'attecchimento delle barbatelle fu pure ottimo; le talee invece attecchirono in piccola parte. Nelle esperienze pubblicate dalla Stazione viticola di Losanna, che ha consigliato il metodo, non risulta che siano state fatte esperienze con talee.

I vapori della piridina si mostrarono affatto innocui per l'attecchimento delle talee e delle barbatelle; se però la loro azione si prolunga oltre le dieci ore, provoca un debole attecchimento, specialmente delle talee: tuttavia alcune talee attecchirono nonostante che fossero state lasciate esposte ai vapori della piridina per due intere giornate.

a) *Disinfezione dell'uovo d'inverno.* — Nelle esperienze di disinfezione, quando trattasi di agire contro uova — specialmente se di queste non è prossima la schiusura, e la valutazione dell'efficacia di un dato metodo deve quindi limitarsi all'esame delle alterazioni che il metodo stesso produce sulle uova — devesi tener conto che le uova restano per un certo tempo apparentemente immutate.

Si potrebbe così concludere che nessun trattamento riesce efficace, quando in realtà l'embrione potrebbe essere stato ucciso.

L'uovo d'inverno mostra, a questo riguardo, una resistenza grandissima ad alterarsi.

Nelle prove fatte nell'inverno dell'anno scorso, trattando con i vari metodi di disinfezione dei pezzi di corteccia carichi di uova d'inverno, abbiamo notato che, in ambiente adatto (capsule di Petri), le uova si mantengono turgide, brillanti ed apparentemente affatto inalterate, anche dopo un mese.

D'altra parte, se si conservano all'aria aperta delle lamine di corteccia od anche dei ceppi tagliati — senza alcun trattamento — portanti uova

d'inverno, queste non tardano a mostrare delle larghe depressioni e finiscono col disseccare.

Ai primi di aprile, cioè all'epoca della schiusura dell'uovo d'inverno, esperimentammo con ceppi di *Rupestris du Lot*, tagliati al colletto e carichi di uova d'inverno ⁽¹⁾. I ceppi, paraffinati sulla superficie di tagliatura, furono messi separatamente in appositi bottiglioni, turati con cotone. Una parte, per controllo, non ebbe alcun trattamento. Nei giorni successivi veniva esaminato il cotone, che turava i bottiglioni, e ciascun ceppo.

Sui ceppi testimoni furono trovate, a più riprese, numerose neonate.

Sui ceppi trattati con acqua a 55° e su quelli trattati con la soluzione di solfo-carbonato e sapone nessuna neonata schiuse.

Con la piridina furono fatte diverse prove, variando la quantità di piridina adoperata e la durata dell'esposizione. La temperatura dell'ambiente era di 16°-17°.

La dose massima della piridina fu del $\frac{1}{2}$ ‰ (cc. 3 in un vaso della capacità di l. 6). Con le dosi inferiori a questa e fino ad un tempo massimo di due ore, si trovarono nei vasi neonate vive. Con la dose massima, dopo aver esposto i ceppi ai vapori della piridina per un'ora, si trovarono neonate vive; sui ceppi invece così trattati per due ore, furono trovate soltanto due neonate, che erano morte appena uscite dall'uovo. L'azione dei vapori della piridina non era stata dunque letale per tutti gli embrioni, ma, ciò non ostante, le pochissime neonate che uscirono dall'uovo non erano vitali.

Le uova d'inverno, tenute esposte ai vapori della piridina per due ore, dopo qualche tempo si depressero ed arrossarono; quelle espostevi per un tempo minore, in parte si conservarono turgide e brillanti o schiusero, in parte arrossarono.

Concludendo: in queste esperienze si ebbe la totale distruzione dell'uovo d'inverno:

1°) con l'immersione in acqua alla temperatura di 55° per cinque minuti;

2°) con l'immersione in una soluzione di solfocarbonato di potassio al 3 ‰ e sapone all'1 ‰ per 12 ore.

3°) Con l'esposizione ai vapori della piridina per due ore al $\frac{1}{2}$ ‰ il risultato fu praticamente ottimo, ottenendosi, se non la completa distruzione dell'uovo d'inverno, la morte delle poche neonate schiuse.

Queste esperienze ci avevano però lasciato il dubbio che, disinfettando in inverno, a distanza cioè dall'epoca di schiusura dell'uovo d'inverno, i risultati potessero essere diversi.

⁽¹⁾ Questo materiale ci fu cortesemente favorito dal sig. Girolamo Proto, gestore della Ditta Zerilli-Lucifero di Milazzo, proprietaria di vasti vivaî di viti americane.

Abbiamo voluto perciò ripeterle quest'anno, sperimentando con piante di 5-6 anni di età, cariche di uova d'inverno (¹). Disgraziatamente, per la difficoltà di procurarsi il materiale adatto, dovemmo limitarci ad esperimentare soltanto l'azione dell'acqua calda e su di un piccolo numero di piante.

In seguito notammo la presenza delle galle tanto sulle viti disinfettate, quanto su quelle non disinfettate.

Questa esperienza, che rende dubbia l'efficacia della disinfezione dell'uovo d'inverno col metodo dell'acqua calda, ha però bisogno di ulteriori conferme, eseguite con un numero maggiore di piante ed in modo da poter escludere assolutamente qualsiasi causa d'errore. Aggiungiamo anche che la disinfezione è stata fatta con acqua a 53°: dalla recente pubblicazione di uno di noi risulta che si può, senza danno per la vegetazione, innalzare la temperatura dell'acqua fino a 56°-57°.

Ulteriori esperienze potranno decidere definitivamente il problema.

b) Disinfezione delle radicecole. — In estate esperimentammo l'azione dei medesimi insetticidi sulle fillossere radicecole.

Furono adoperate radici di varie dimensioni, piene di fillossere in ogni stadio. Le radici, dopo il trattamento, venivano poste separatamente in tubi di vetro, riempiti parzialmente di terra umida e turati con cotone, nel quale sarebbero rimaste impigliate le radicecole che avessero abbandonato le radici; i tubetti venivano infine avviluppati nella carta.

Il 24 agosto fu esperimentata l'azione dei vapori della piridina, alla dose del $\frac{1}{2}$ ‰. La temperatura dell'ambiente era di 27° C.

Una parte delle radici fillosserate non ebbe nessun trattamento e fece da testimone.

Alcune radici furono esposte ai vapori della piridina per mezz'ora, altre per un'ora, altre per due ore. Alcune radici vi furono lasciate fino ad ottenere l'immediato arrossamento delle uova di radicecola, che cominciò, alla temperatura e nelle condizioni in cui operavamo, dopo circa sei ore; ciò, s'intende non significa all'atto, come del resto risulta dagli esperimenti, che occorra questo tempo per uccidere l'embrione.

Le fillossere, esposte per mezz'ora ai vapori della piridina, non sembrano aver molto sofferto; esaminate immediatamente si notava un certo intorpidimento nei loro movimenti, scarsa vivacità di reazione agli stimoli esterni. Nei giorni successivi riacquistarono però la loro piena vitalità.

Le radicecole che ebbero lo stesso trattamento per un'ora, si mostrarono subito in gran parte arrossate; anche fra quelle che si conservarono gial-

(¹) Queste esperienze sono state eseguite dal sig. Nardinocchi, assistente della R. Cantina sperimentale di Milazzo, con l'aiuto e la cooperazione del direttore prof. Ruggeri, ai quali porghiamo i nostri vivi ringraziamenti.

lastre, solo qualcuna — non neonata — reagiva con qualche leggero movimento delle zampe. Nei giorni successivi morirono tutte.

Le fillosere infine tenute ai vapori della piridina per due ore, divennero quasi totalmente, e subito, color feccia di vino. Le uova, come è detto sopra, si conservarono giallastre, ma non schiusero.

Gli ottimi risultati ottenuti in questo esperimento, anche con la esposizione ai vapori della piridina per un'ora solamente, debbono probabilmente attribuirsi all'alta temperatura (27° C.), alla quale l'esperimento fu eseguito.

Un secondo esperimento fu eseguito il 6 settembre.

Venne sperimentata l'immersione in acqua a 55° per cinque minuti, l'immersione nella soluzione di solfocarbonato di potassio e sapone per 12 ore, l'esposizione ai vapori della piridina per un'ora, per due ore, per tre ore e mezza e per sette ore e mezza. In questo esperimento fu fatta attenzione che su tutte le radici si trovassero delle uova, e furono adoperate anche delle grosse radici, su cui le fillosere avrebbero potuto trovare miglior riparo contro l'azione dell'insetticida. La temperatura dell'ambiente era di circa 24° C.

Immediatamente dopo il trattamento, nessuna alterazione si nota nelle uova, con alcuno degli insetticidi adoperati.

Con l'acqua a 55° e con la soluzione di solfocarbonato e sapone, neppure le fillosere cambiano subito di colore.

Con i vapori di piridina, dopo due ore le radicole arrossate sono poche; dopo tre ore e mezza lo sono tutte le neonate e quelle nei primi stadi; dopo un tempo maggiore solo le uova restano giallo-verdastre.

Riesaminati i tubetti e ciascuna radice dopo due giorni fu notato che sulle radici trattate con l'acqua a 55° le fillosere erano tutte arrossate, come pure la maggior parte delle uova; qualcuna di queste si presentava ancora di un giallo torbido, opaco. Sulle radici trattate col solfocarbonato e sapone erano ancora gialle le fillosere e le uova, ma gl'insetti erano immobili; le radici immerse in questa soluzione restano bagnate di un liquido saponoso, nonostante un brevissimo lavaggio in acqua, dopo il trattamento.

Con i vapori di piridina, sulle radici che ebbero un trattamento di un'ora, vi erano fillosere vive e vitali; su quelle trattate per due ore le fillosere erano arrossate solo in parte; quelle trattate per un tempo maggiore lo erano in totalità; però anche sulle radici esposte ai vapori della piridina per tre ore e mezza, le uova si conservavano ancora gialle.

Dopo quattro giorni dal trattamento, tutte le uova sulle radici immerse nell'acqua a 55° erano arrossate; quelle sulle radici immerse nella soluzione di solfocarbonato e sapone erano ancora gialle. Sulle radici esposte ai vapori della piridina per due ore, vi eran delle fillosere che, eccitate, agitavano le zampe; su quelle trattate per tre ore e mezza le uova erano ancora gialle.

Dagli esami successivi risultò che, eccetto che con la esposizione ai vapori della piridina per un'ora, le fillosere furono tutte uccise e nessun nuovo schiuse.

È inutile aggiungere che sulle radici lasciate come testimoni e su quelle esposte ai vapori della piridina per un'ora solamente, si notavano anche il 22 settembre, fillosere vive in ogni stadio.

Concludendo, dagli esperimenti risultarono pienamente efficaci:

1) l'immersione per cinque minuti in acqua alla temperatura di 55°;
2) l'immersione per dodici ore in una soluzione di solfocarbonato di potassio al 3 % e sapone nero all'1 %.

3) La esposizione ai vapori della piridina al $\frac{1}{2}$ ‰, con una temperatura dell'ambiente di almeno 20°, durante due ore, è sufficiente per uccidere, se pure non immediatamente, le fillosere che si trovano sulle radici.

c) *Esperienze sull'azione dei vapori della piridina sulla fillossera gallecola.* — Richiamando l'attenzione sull'azione insetticida della piridina, uno di noi (1) ha rilevato l'importanza che questa potrebbe assumere nella lotta contro certi parassiti, come i *Trips*, le *Cocciniglie* ecc., che infestano le più importanti piante coltivate.

Abbiamo pensato perciò di fare alcune prove con la fillossera gallecola, al solo scopo, beninteso, di confermarne l'azione insetticida e di sperimentare la praticità della sua adozione.

Premettiamo anche che, trovandosi la gallecola, ad eccezione delle neonate, racchiusa entro galle, l'azione dei vapori della piridina deve, per ciò solo, essere almeno più tardiva di quello che non sarebbe agendo su insetti vaganti sui rami e sulle foglie.

Gli esperimenti vennero fatti capovolgendo un grosso vaso di vetro sulla parte superiore di tralci molto infetti; entro il vaso si poneva la piridina, in un piccolo recipiente; l'adesione al terreno era ottenuta con cotone.

La piridina fu adoperata alla stessa dose del $\frac{1}{2}$ ‰, variando il tempo della esposizione.

Notiamo subito che i vapori della piridina, solo dopo un'azione di circa 20 ore cominciano a provocare delle scottature al margine delle foglie; ma agendo anche per sette od otto ore su tralci viventi, come nei detti esperimenti, la vegetazione non ne è affatto danneggiata.

Gli esperimenti furono numerosi, eseguiti a distanza di tempo l'uno dall'altro, per provare anche la efficacia dell'insetticida alle diverse temperature.

Anche da questi esperimenti risulta la diversa efficacia dei vapori tossici a seconda che si agisca su uova o su larve.

(1) Danesi, *Esperienze sulla disinfezione delle piante*, in Rendiconti della R. Accademia dei Lincei (1ª Nota).

Operando su tralci vegetanti gravemente infetti di fillossera gallecola, dopo un'esposizione ai vapori della piridina di tre o quattro ore, a seconda della temperatura, si ha la morte, immediata o no, di tutte le larve: neonate, gallecole in via di sviluppo, madri.

Gli effetti ottenuti contro le uova non furono sempre eguali: le differenze dipendono dal modo di sperimentare, agendo cioè su tralci vivi o su foglie tagliate e poste entro il recipiente dove si sviluppano i vapori; a seconda che si tratta di galle giovani o vecchie, cioè ben chiuse o semiaperte; a seconda anche dello stato di sviluppo dell'embrione. Le uova prossime a schiudere arrossano, oppure si conservano brillanti e gialle ma non schiudono. Le altre invece non soffrono nemmeno prolungando l'esposizione fino a sei-sette ore; l'infezione sui tralci vegetanti è continuata per opera delle gallecole che sono schiuse da queste uova: entro le galle rimanevano infatti i cadaveri delle gallecole e le uova prossime a schiudere all'epoca dell'esperimento.

Operando alla fine di ottobre su foglie con galle, staccate dalle piante, anche dopo una esposizione ai vapori della piridina per due sole ore, le larve morivano tutte e le uova non schiusero, rimanendo gialle, turgide e brillanti, come avanti l'esperimento, per molto tempo. Aumentando la durata della esposizione, il numero delle uova che rimanevano inalterate diminuiva.

Dagli esperimenti fatti sui tralci vegetanti, risulta dunque:

1) che i vapori della piridina sono innocui per la vegetazione, anche se la pianta vi è esposta per sette od otto ore;

2) che i vapori della piridina sono letali per le larve, agendo alla dose del $\frac{1}{2} \text{ ‰}$ per circa tre-quattro ore; incompleta è invece la loro efficacia contro le uova, specialmente se queste trovansi ben riparate.

Patologia. — *Sulla presenza di Leishmanie nel liquido cefalo-rachidiano di un bambino affetto da Kala-Azar.* Nota preventiva del dott. FRANCESCO LA CAVA, presentata dal Socio B. GRASSI.

Il caso di cui riferisco riguarda un bambino di quattro anni, Rocca Vincenzo da Bovalino, del quale fu fatta comunicazione da me al 20° Congresso di Medicina Interna (Roma 22 dicembre 1911). Questo bambino ricoverato poi nella Clinica Medica di Roma fornì materiale per la cultura delle Leishmanie al Visentini (¹). Successivamente, essendo l'infermo tornato a Bovalino, fu da me sottoposto a nuova puntura splenica il 5 marzo 1911, e il materiale estratto fu in parte innestato in tubi di agar Novy-Neal-Nicolle che furono inviati da me al Gabbi (²), e in parte servì ad allestire dei preparati per strisciamento.

(¹) Basile e Visentini, Rendic. Acc. Lincei, vol. XX, serie 5, sem. 1, fasc. 8.

(²) Franchini, Malaria e Malattie dei Paesi caldi, marzo 1911.

Il numero dei parassiti che nelle prime punture era stato riscontrato veramente imponente, in seguito andò diminuendo, tanto che nell'ultimo esame (5 marzo 1911) i parassiti erano scarsi.

Frattanto le condizioni dell'infermo andarono aggravandosi, e comparve nella sindrome morbosa un fatto nuovo, cioè l'impossibilità di reggersi in piedi e di camminare.

Fu perciò che io, dando pratica attuazione ad una idea del Gabbi, il 6 aprile 1911 eseguii la puntura lombare estraendo circa 7 centimetri cubici di liquido limpido.

Non essendo io fornito di centrifuga ho lasciato riposare il materiale per 24 ore in tubo di vetro sterile ad estremità affilate e mantenuto verticalmente.

Col liquido raccolto dall'estremità inferiore del tubo ho eseguito dei preparati per strisciamento che ho fissati in alcool metilico e poi colorati col metodo di Giemsa.

All'esame dei preparati ho osservato l'esistenza di numerose forme di *Leishmania* costituite da un protoplasma colorato in azzurro pallido più intensamente alla periferia quasiché ivi fosse ispessito. Il contorno del parassita talvolta è netto, tal'altra irregolare. Nell'interno si nota un nucleo fornito di una massa cromatica più intensamente colorata, talora centrale e nel maggior numero dei parassiti eccentrica. In qualche forma però appare che questa massa cromatica stia per fuoriuscire dal nucleo, e in altre sembra addirittura staccata dal nucleo stesso.

Nel protoplasma si osserva, nel maggior numero dei parassiti, un blefaroplasto più intensamente colorato del nucleo; esso trovasi quasi costantemente alla periferia del plasma, o più raramente fuoriuscito da questo.

Io credo opportuno richiamare l'attenzione sopra questo importante reperto, la presenza cioè di *Leishmanie* nel liquido cefalo-rachidiano, in quanto esso può costituire un metodo diagnostico di grande valore specialmente quando la puntura splenica riuscisse negativa.

È degno di speciale menzione il fatto che i parassiti, abbondantissimi nel succo splenico ai primi esami, nelle punture successive divennero sempre più rari, mentre erano abbondanti nel liquido cefalo-rachidiano.

Sul significato di questa osservazione e sulla morfologia delle forme da me suddescritte io credo mantenere per ora un prudente riserbo; ricordo però che il Basile⁽¹⁾ tra le manifestazioni cliniche della *Leishmaniosi* nel cane ha segnalato una sindrome nervosa rappresentata da disturbi motori del treno posteriore, che io credo di potere avvicinare ai sintomi presentati dal mio infermo.

(¹) Basile, Rendic. Acc. Lincei, novembre 1910.

Fisiologia. — *Sull'azione della lipasi pancreatica. Contributo alla biologia degli enzimi.* Nota di SABATO VISCO, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Tra gli enzimi attivi della digestione contenuti nel succo pancreatico, merita speciale importanza quello lipolitico, sia perchè è il meno conosciuto ⁽¹⁾, sia per le difficoltà non lievi che presenta a chi ne voglia intraprendere lo studio a causa della sua estrema labilità, sia per l'impossibilità di poterlo isolare.

La sua azione consiste nello scindere i grassi neutri in acidi grassi e glicerina, e quest'azione molto importante per il compiersi della digestione e dell'assorbimento del grasso, si esplica *in vitro* in misura molto notevole, e rapidamente. Ora, se si studia il modo di svolgersi dell'attività lipasica, dosando di tempo in tempo la quantità di acido grasso che si mette in libertà dal gliceride preso in esame, si nota ch'essa non si esplica in modo uniformemente eguale nel tempo, ma che (come nella maggior parte delle altre azioni enzimatiche) va gradatamente diminuendo, sino ad apparire completamente arrestata; o, per meglio dire, sino a non fare osservare più nell'emulsione del gliceride con la steapsina alcun aumento di acido grasso libero.

Avendo avuto agio di osservare ripetutamente questo fenomeno ho creduto meritare il prezzo dell'opera lo studiarne più intimamente il meccanismo e le leggi che lo governano.

Il Naegeli ⁽²⁾ ed altri, che si sono occupati della natura dell'azione degli enzimi, ammettono che questa sia un'azione catalitica, nella quale le sostanze attive della digestione non avrebbero una partecipazione di natura chimica. Gli enzimi trasmetterebbero alle molecole delle sostanze dissociabili, in generale assai labili, delle vibrazioni tali da disturbare e distruggere l'equilibrio dei gruppi atomici che le costituiscono. La causa di ciò starebbe in una differenza nel numero o nella forma delle vibrazioni atomiche intramolecolari della sostanza enzimatica e della sostanza disintegrabile, e in una tendenza ad equipararsi delle due specie di vibrazioni; per cui, gli atomi della sostanza decomponibile sollecitati dalle vibrazioni più rapide della sostanza dell'enzima, e coll'aiuto di una temperatura conveniente verrebbero a disgregarsi prendendo un altro stato di equilibrio.

⁽¹⁾ Bottazzi, *Chimica fisiologica*, vol. II, pag. 388, Milano 1902.

⁽²⁾ V. Naegeli, *C. Theorie der Gährung*, München 1878, citato da Bottazzi, *Chimica fisiologica*, vol. I, pag. 425, Milano 1902.

In altre parole, questa forma d'energia senza determinare vere combinazioni chimiche, scuoterebbero la struttura molecolare della sostanza, determinandone la scomposizione.

Ora, se questa è, secondo l'ipotesi più accettata, la natura dell'azione degli enzimi, per quale ragione questa forma d'energia che scuote la struttura molecolare delle sostanze decomponibili, non potrebbe più esplicarsi in determinate condizioni? Molte ipotesi possono a questo proposito farsi.

Anzitutto potrebbe suppersi che l'enzima lipasico il quale è estremamente labile, vada successivamente alterandosi sino a perdere completamente ogni sua attività. Infatti, già molti autori ⁽¹⁾ hanno dimostrato che basta una breve permanenza in termostato a 40° perchè la steapsina pancreatica perda ogni sua attività lipasica, ed io, in una precedente Nota ⁽²⁾ oltre che portare un ulteriore contributo alla conoscenza di questo fenomeno, ho fatto notare che la labilità dell'enzima lipolitico del succo pancreatico si manifesta, sebbene più lentamente, anche a temperatura ambiente. Veramente nella stessa Nota dimostrarai pure, che, similmente a quanto per la tripsina era stato dimostrato da Dastre e Stassano ⁽³⁾, quando il succo pancreatico si trova ad agire sul gliceride, il suo enzima lipolitico appare protetto contro l'azione del calore; però, dato che le osservazioni si limitarono ad un tempo massimo di permanenza in termostato a 40° dell'emulsione del succo con olio, di 16 ore, non posso escludere che questa azione dissolvente del calore non si faccia sentire nell'enzima preso in esame, in modo da farcelo sembrare privo di ogni attività digestiva dopo qualche giorno.

Potrebbe anche suppersi che la perdita di ogni attività idrolizzante dell'enzima fosse soltanto apparente, perchè, raggiunto un certo stato di equilibrio nel sistema, la steapsina favorisca un processo inverso, sintesi dell'acido grasso con la glicerina, in modo da mascherare la fase di scissione ⁽⁴⁾.

E infine, come affermano alcuni ⁽⁵⁾ potrebbe ammettersi che l'accumu-

⁽¹⁾ Beebe, *On the influence of heat on Enzymes*. American Journal of Physiology, 1902; Hanriot et Camus, *Action de la température sur la lipase du sérum d'animaux à sang froid*. Comptes rendus de la Société de Biologie, 1901; Dastre et Stassano, *Sur les facteurs de la digestion teipsique*. Comptes rendus de la Société de Biologie, 1903; Émile P. Terrain, *Zur kenntnis der Fettspaltung durch Pankreassaft*. Biochemische Zeitschrift, 1910.

⁽²⁾ Visco Sabato, *Contributo alla biologia degli enzimi. L'azione del calore sulla lipasi ed amilasi del succo pancreatico*. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XIX, 1910, pag. 597.

⁽³⁾ Dastre et Stassano, *Sur les facteurs de la digestion teipsique*. Comptes rendus de la Société de Biologie, 1903.

⁽⁴⁾ Hauriot, *Sur la réversibilité des actions diastasiques*. Comptes rendus de la Société de Biologie, 1901.

⁽⁵⁾ Bottazzi, *Chimica fisiologica*, vol. II, Milano 1902; Émile P. Terroin, *Influenza della reazione del mezzo sulla lipasi*. Comptes rendus de la Société de Biologie, LXVIII, 1910.

larsi dei prodotti di scissione, impedisse all'enzima di sviluppare tutta la sua attività, per un semplice, per quanto oscuro, processo d'inibizione.

Le ricerche che qui sotto espongo tendono a chiarire questo problema e a dimostrare quale delle due ipotesi sopra esposte sia la più attendibile.

Tecnica. — Ponevo in termostato a 40° un determinato numero di provette con 1 cm.c. di succo pancreatico e 2 cm.c. di olio di mandorle dolci (trioleina quasi pura) e seguivo poi passo passo l'azione dell'enzima lipolitico, misurando con soluzione alcoolica di $\text{NaOH} \frac{n}{10}$ la quantità di acido grasso liberatosi, sino a quando questa non apparisse costante.

Allora, ad un certo numero di provette aggiungevo nuovo olio (2 cm.c.) e ad altre nuovo succo (1 cm.c.), fresco raccolto nelle stesse condizioni di prima, e dopo un certo numero di ore misuravo la quantità di acido grasso liberatosi.

Riporto qui sotto due delle esperienze da me fatte.

TAVOLA I.

| Provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio (1) | | Provette alle quali si è aggiunto 1 cm.c. di succo fresco | | Provette alle quali sono stati aggiunti 2 cm.c. di olio | |
|---|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|
| Dopo le seguenti ore di permanenza in termostato | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'aggiunzione in nuovo succo | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'aggiunzione di olio | Potere lipolitico |
| 3 | 16.7 | — | — | — | — |
| 6 | 15.5 | — | — | — | — |
| 9 | 17.1 | — | — | — | — |
| 20 | 23.5 | — | — | — | — |
| 23 (*) | 23.5 | — | — | — | — |
| 26 | 22.7 | 3 | 28.2 | 3 | 26.5 |
| 32 | 24.7 | 9 | 24.7 | 9 | 26.7 |
| 44 | 25.1 | 21 | 38.5 | 21 | 32.5 |
| 49 | 23 | 26 | — | 26 | 31 |
| 72 | 24 | — | — | — | — |
| 93 | 25 | — | — | — | — |

(1) Si mettono in termostato a 40°, 40 provette con 1 cm.c. di succo pancreatico, e 2 cm.c. di olio di mandorle dolci.

(*) Dopo 23 ore ad alcune delle provette messe in termostato si aggiunge 1 cm.c. di succo pancreatico fresco, e ad altre si aggiungono 2 cm.c. di olio di mandorle dolci.

N. B. — Nel corso di questa esperienza tutte le provette sono state più volte scosse, affinchè i liquidi messi a contatto si trovassero sempre bene emulsionati.

TAVOLA II.

| Provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio ⁽¹⁾ | | Provette alle quali è stato aggiunto 1 cm.c. di succo fresco | | Provette alle quali sono stati aggiunti 2 cm.c. di olio | | Provette, con l'aggiunta di succo alla quale se ne è aggiunto ancora 1 cm.c. | |
|--|-------------------|--|-------------------|---|-------------------|--|-------------------|
| Dopo le seguenti ore di permanenza in termostato | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'aggiunzione in nuovo succo | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'aggiunzione di nuovo olio | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dalla 2 ^a addizione di succo | Potere lipolitico |
| 16 ⁽²⁾ | 22 | — | — | — | — | — | — |
| 23 | 21,5 | 7 | 26,5 | 7 | 20,5 | — | — |
| 40 | 26 | 24 | 32,5 | 24 | 26 | — | — |
| 64 | 25,5 | 48 | 34,5 | 48 | 28 | — | — |
| 90 ⁽³⁾ | 26 | 74 | 37 | 74 | 30 | — | — |
| 114 | 28 | — | — | 98 | 33,5 | 24 | 43 |
| 138 | 27,5 | — | — | 122 | 34 | 48 | 45 |
| 162 | — | — | — | 146 | 34 | 72 | 50 |

Dalle osservazioni fatte risulta che:

1) aumenta la scissione del grasso neutro quando si aggiunge nuovo secreto pancreatico fresco ad una di quelle provette nelle quali il primitivo secreto mostrava di non esser più capace di far progredire ulteriormente la digestione dell'olio di mandorle dolci;

2) aumenta pure, ma non sempre, ed in misura limitata, la quantità assoluta di acido grasso libero, mentre diminuisce quella percentuale, quando nuovo olio si aggiunge ad un campione nel quale si era arrestato lo sviluppo dell'acido grasso.

Da questi risultati si può concludere che: se non si riesce più ad avvertire aumento di acidriti per opera del succo pancreatico agente su grasso neutro, dopo un tempo più o meno lungo di permanenza in termostato, ciò non dipende da che l'enzima siasi distrutto, e neppure perchè esso abbia condotto alla scissione alla quale potrebbe virtualmente condurre se conservasse sempre la sua energia eguale a quella che possiede in principio, ma perchè la sua attività è stata modificata.

(¹) Si mettono in termostato a 40°, 40 provette con 1 cm.c. di succo pancreatico e 2 cm.c. di olio.

(²) Dopo 16 ore ad alcune delle provette tenute in termostato si aggiungono 2 cm.c. di olio di mandorle dolci, e ad altre 1 cm.c. di succo pancreatico fresco.

(³) Dopo 90 ore alle provette rimaste di quelle alle quali dopo 16 ore era stato aggiunto 1 cm.c. di succo, se ne aggiunge ancora un altro cm.c. pure fresco.

N. B. — Nel corso di questa esperienza le provette sono state spesso scosse, affinchè i liquidi messi a contatto si trovassero sempre bene emulsionati.

La seconda parte di queste mie ricerche si riferisce all'influenza esercitata dalla bile sul succo pancreatico.

Molti autori si sono occupati di questo argomento specialmente dopo che Bruno ⁽¹⁾ dimostrò per la prima volta nel 1898 la proprietà della bile di attivare quantitativamente l'azione steatolitica del succo pancreatico (venti e più volte).

E. A. Canicke ⁽²⁾ nel 1901 non solo osservò lo stesso fatto confermandolo, ma affermò pure che la bile contribuisce a diminuire la labilità della steapsina del pancreas.

O. von Fürth e J. Schutz ⁽³⁾ affermarono in seguito che l'attività lipasica del secreto pancreatico può essere portata a 14 volte il suo valore quando si trova ad agire in presenza di bile, e A. S. Loewenhardt e C. G. Souder ⁽⁴⁾ confermarono nel 1907 le osservazioni degli autori sopra citati.

Negli anni 1908 e 1910 questi studi furono ripresi da Bonanno ⁽⁵⁾ e da E. P. Terroin ⁽⁶⁾, ed ambedue questi sperimentatori portarono un ulteriore contributo affermativo alle precedenti ricerche fatte sull'argomento.

Non tutti però confermarono dal punto di vista quantitativo questi risultati. Glässer ad esempio vide che la bile (umana) aumenta di poco l'attività lipasica del succo pancreatico.

Osservazioni di Bompiani eseguite in questo laboratorio e che gentilmente mi sono state comunicate dall'autore, dimostrano, con ricchezza di dati, che la bile esercita un'azione molto cospicua, anche superiore a quella da altri avvertita, se messa a contatto di secreti poco lipasici, ed invece poco energica se messa a contatto di succhi molto lipasici.

Ora, stando così le cose, mi proposi di conoscere il grado di scissione del grasso neutro a cui può far giungere il solo succo pancreatico, sia quando esso può spingere la sua azione al massimo per un lungo contatto con le sostanze da scindere, sia quando dopo un certo tempo si aggiunge ad esso nuovo succo fresco, e di paragonare questo grado di scissione a quello che si può avere, sia dall'azione su qualche gliceride di un miscuglio di succo e bile, sia dall'addizione di bile ad un succo attenuato nella sua attività lipasica da una prolungata azione sul grasso neutro.

(1) Bruno, *La bile comme, agent important de la digestion*, Th. inaug. de Saint-Petersbourg 1898. Arch. d. Sc. biol. VII. 1 et 2 1899.

(2) E. A. Canicke, *Des conditions physiologiques de la destruction et de la conservation des ferments dans le suc pancréatique*. Gazette Chimique de Botkin, vol. XII, 1901.

(3) O. von Fürth und J. Schutz, *Ueber den Einfluss der Galle aus des jut und einweispaltenden des Pankreas*. Deutsche medicinische Wochenschrift, vol. IX, 1906

(4) A. S. Loewenhardt and C. G. Souder, *On the effect of bile upon the hydrolysis of estery hy pancreatic juice*. Journal of biolog. chem. II, 1907.

(5) G. Bonanno, *Ricerche sperimentali su taluni fermenti della bile*. Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini, VII, 1908.

(6) Émile P. Terroin, *Action des sels biliaries sur la lipase pancréatique*. Comptes rendus de la Société de Biologie, LXVIII, 1910.

TAVOLA III.

| Provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio (1) | | Provette con 1 cm.c. di succo, 1 cm.c. di bile e 2 cm.c. di olio | | Provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio, alle quali è stato aggiunto 1 cm.c. di succo | | Provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio, alle quali è stato aggiunto 1 cm.c. di bile | | Provette con 1 cm.c. di succo, 2 di olio e 1 di bile, alle quali si aggiunge 1 cm.c. di succo fresco | | Provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio, alle quali si aggiungono 2 cm.c. di olio | |
|---|-------------------|--|-------------------|---|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|---|-------------------|
| Dopo le seguenti ore di permanenza in termostato | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore di permanenza in termostato | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'aggiunzione di nuovo succo | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'aggiunzione di bile | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'aggiunzione di nuovo succo | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'aggiunzione di olio | Potere lipolitico |
| 5 | 12 | 5 | 16.5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 24 | 16 | 24 | 16.5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 48 (2) | 15 | 48 | 18.5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 72 | — | 72 | — | 24 | 39.5 | 24 | 22 | 24 | 38 | 24 | 13 |
| 96 (2) | 22 | 96 | — | 48 | 52.1 | 48 | 22.5 | 48 | 42 | 48 | 18.5 |
| 120 | — | 120 | — | 72 | 46.5 | 72 | 31 | 72 | — | 72 | — |

(1) Si mettono in termostato 40 provette, alcune con 1 cm.c. di succo pancreatico e 2 cm.c. di olio di mandorle dolci, ed altre con 1 cm.c. di succo pancreatico, 1 cm.c. di bile, e 2 cm.c. di olio.

(2) Dopo 48 ore si pigliano le provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio e ad alcune di esse si aggiungono 2 cm.c. di olio, ad altre 1 cm.c. di succo fresco sondato, ad altre 1 cm.c. di bile. Nello stesso tempo a quello con olio succo e bile si aggiunge 1 cm.c. di succo fresco.

(3) Due provette sulle quali inizialmente furono messi 2 cm.c. di succo pancreatico e 2 cm.c. di olio esaminate dopo 96 ore hanno dato come potere lipolitico 23 cm.c. di Na OH $\frac{2}{10}$ per ognuna.

N. B. — Nel caso di questa esperienza le provette sono state spesso scosse affinchè i liquidi messi a contatto si trovassero sempre bene emulsionati.

TAVOLA IV.

| Provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio (1) | | Provette con 1 cm.c. di succo, 1 di bile e 2 di olio | | Provette con 1 cm.c. di succo e 2 di olio, alle quali si aggiunge 1 cm.c. di succo fresco | | Provette con 1 cm.c. di succo e 2 di olio, alle quali si aggiungono 2 cm.c. di olio | | Provette con 1 cm.c. di succo e 2 di olio, alle quali si aggiunge 1 cm.c. di bile | | Provette con 1 cm.c. di succo, 1 di bile e 2 di olio, alle quali è stato aggiunto 1 cm.c. di succo, con addizione di 1 cm.c. di bile | |
|---|-------------------|--|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|--|-------------------|
| Dopo le seguenti ore di permanenza in termostato | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore di permanenza in termostato | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'addizione del succo | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'addizione di olio | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'addizione di bile | Potere lipolitico | Dopo le seguenti ore dall'addizione di succo | Potere lipolitico |
| 24 | 25 | 24 | 30.5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 48 (2) | 26.5 | 48 | 32.5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 96 | 34 | 96 | — | 48 | 38 | 48 | 37 | 48 | 33 | 48 | 47.5 |
| 120 (3) | 33 | 120 | — | 72 | 38.5 | 72 | 38 | 72 | 34 | 72 | 49.5 |
| 168 | 34.5 | 168 | 34.5 | 120 | 51.2 | 120 | 30 | 120 | 34.5 | 120 | 43 |
| | | | | | | | | | | 48 | 43 |

(1) Si mettono, in termostato a 40°; 46 provette, alcune con 1 cm.c. di succo pancreatico e 2 cm.c. di olio di mandorle dolci, altre con 1 cm.c. di succo pancreatico, 1 di bile e 2 di olio.

(2) Dopo 48 ore ad alcune provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio si aggiunge 1 cm.c. di succo pancreatico fresco, ad altre 2 cm.c. di olio di mandorle, e ad altre 1 cm.c. di bile. Alle provette poi con 1 cm.c. di succo pancreatico, 1 cm.c. di bile, e 2 cm.c. di olio, si aggiunge 1 cm.c. di succo pancreatico fresco.

(3) Dopo 120 ore alle provette con 1 cm.c. di succo e 2 cm.c. di olio, alle quali dopo 48 ore era stato aggiunto 1 cm.c. di succo, si aggiunge 1 cm.c. di bile.

N. B. — Nel caso di questa esperienza le provette sono state sempre scosse, affinché i liquidi messi a contatto si trovasse sempre bene emulsionati.

Per queste ulteriori esperienze possiamo aggiungere alle anteriori conclusioni che:

1) La bile aggiunta al succo fresco molto attivo influisce sulla scissione del grasso neutro soltanto nel fare avvenire più rapidamente la scissione, ma non spostandone il valore terminale.

2) L'addizione ripetuta di succo pancreatico fresco è capace di per sé di far progredire cospicuamente la scissione del grasso, ma in questo processo la bile non solo non aumenta la quantità assoluta di scissione, ma neppure la velocità di reazione; e qualche volta anzi appare ch'essa ostacoli persino la idrolisi del grasso.

E. M.
